



Universidade de Aveiro Departamento de Química
Ano 2010

**Filipe Pereira e Silva Estudo da Composição Química de Gasóleos
Comerciais**



Universidade de Aveiro Departamento de Química
Ano 2010

**Filipe Pereira e Silva Estudo da Composição Química de Gasóleos
Comerciais**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor Artur Jorge de Faria Ferreira, Professor Coordenador da Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Águeda da Universidade de Aveiro

Dedico este trabalho aos meus pais, à minha irmã e à Cláudia por todo o apoio e força que deram ao longo deste projecto.

o júri

presidente

Prof. Doutor João Manuel da Costa e Araújo Pereira Coutinho
professor associado com agregação da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Artur Jorge de Faria Ferreira
professor coordenador da Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Águeda da Universidade de Aveiro

Prof. Sílvia Maria da Rocha Simões Carriço
professora auxiliar da Universidade de Aveiro

Mestre Márcia Patrícia Ferreira Gonçalves
coordenadora operacional de laboratório da Galp Energia, Porto

agradecimentos

Quero dar uma palavra de agradecimento a todos os que estiveram envolvidos directa ou indirectamente na realização deste trabalho que não seria possível sem eles. Em especial quero agradecer ao Dr. Artur Jorge Ferreira por toda a ajuda, apoio e orientação que prestou ao longo do trabalho.

Quero agradecer à Doutora Sílvia Maria Carriço e ao Doutor João Manuel Coutinho pela cedência de equipamento e ajuda prestada. À Maria Jorge pela disponibilidade.

À Magda Santos e Eng. Ana Caço o meu muito obrigado por toda a ajuda e boa disposição que mostraram.

Ao Sr. António Morais um obrigado pelas ideias partilhadas e pela confecção do balão de destilação num período de tempo tão curto.

Quero agradecer também a todos os meus amigos que me ajudaram e apoiaram sempre.

E, por fim, agradeço profundamente aos meus pais e irmã, e à Cláudia que sempre me apoiaram e deram força em todos os bons e maus momentos.

palavras-chave

Gasóleo, petróleo, cromatografia gasosa bidimensional, GC×GC/TOF-MS, multidimensional, combustão

resumo

No presente trabalho foram estudadas a composição química em termos percentuais dos compostos PIONA (*n*-parafinas, isoparafinas, olefinas, naftenos e aromáticos) e algumas propriedades físicas de diferentes classes de gasóleos comerciais utilizados em veículos rodoviários e um gasóleo para aquecimento.

O gasóleo, uma fracção do crude, é um composto de extrema complexidade com milhares de diferentes moléculas na sua composição. Dividem-se sobretudo em parafinas (alcanos) lineares ou ramificadas, naftenos (cicloalcanos), olefinas (alcenos) e aromáticos. Apresentam também, mas cada vez em menor quantidade devido aos limites impostos pela legislação, hetero-compostos, ou seja, hidrocarbonetos com enxofre, azoto ou oxigénio. As propriedades físicas do gasóleo, dependentes não só da sua composição como também dos aditivos, tornam-se essenciais para o desempenho dos veículos rodoviários.

Foram testados três tipos de gasóleos: de marca branca (provenientes de bombas de hipermercados), normais (bombas de marca) e os Premium (gasóleos aditivados).

Para a análise química foi utilizado a cromatografia gasosa bidimensional (GC×GC/TOF-MS), um tipo de cromatografia multidimensional cada vez mais essencial para a análise de amostras muito complexas. Este tipo de cromatografia utiliza duas colunas de diferentes características que interagem com a amostra de diferentes maneiras aumentando assim a eficácia na separação quando comparado com a cromatografia convencional.

A massa específica, viscosidade cinemática, índice de cetano e teor de água foram as propriedades físicas analisadas.

A partir dos resultados da cromatografia verificou-se que os grupos predominantes nos três tipos de gasóleos são as parafinas lineares, aromáticos e naftenos.

Observou-se ainda que a diferença mais significativa das três classes está nos compostos de maior peso molecular, sendo que os gasóleos Premium apresentam percentagens inferiores das moléculas mais pesadas, o que facilita a combustão em relação às outras classes estudadas. A classe de marca branca foi a que apresentou os piores resultados neste aspecto.

keywords

Diesel, oil, two-dimensional gas chromatography, GC×GC, multidimensional, comprehensive, modulator, paraffins, combustion

abstract

In the present work it was studied the chemical composition in percentage terms of PIONA compounds (*n*-paraffins, branched paraffins, olefins, naphthenes, and aromatic) and some physical properties of different classes of commercial diesel used in road vehicles and diesel with the purpose of heating. Diesel fuel, a fraction of crude oil, is highly complex with thousands of different molecules in their composition. They are divided mainly into paraffins (alkanes) linear or branched, naphthenes (cycloalkanes), olefins (alkenes) and aromatic. Also present, but increasingly fewer due to limits imposed by legislation, hetero-compounds, i.e., hydrocarbons with sulfur, nitrogen or oxygen. The physical properties of diesel, depending not only on its composition as well as additives, are essential to the performance of road vehicles. Three different types of diesel were tested, white label (from pumps of supermarkets), standard (pump brand) and Premium (diesel with additives). For chemical analysis it was used two-dimensional gas chromatography (GC × GC), a type of multidimensional chromatography that is becoming essential for the analysis of very complex samples. This type of chromatography uses two columns of different characteristics that interact with the sample in different ways thereby increasing the separation efficiency compared to conventional chromatography. The density, viscosity, cetane number and water content were the physical attributes in study. The results of chromatography showed that the predominant groups in the three types of diesel are the linear paraffins, aromatics and naphthenes. The most significant difference of the three classes observed was in the number of carbons, having the premium diesel fuels fewer percentages of heavier molecules, which facilitates combustion. The class white label was the one with the worst results in this respect.

Índice

1	Revisão Bibliográfica.....	1
1.1	Do crude ao gasóleo	1
1.1.1	Introdução ao Gasóleo.....	1
1.1.2	Refinaria.....	2
1.2	Motor a diesel.....	4
1.2.1	Tipo de Ignição.....	4
1.2.2	Tipo de Ciclo.....	5
1.3	Composição Química do gasóleo	6
1.3.1	Hidrocarbonetos	6
1.3.2	Hetero-Compostos.....	8
1.4	Propriedades do Gasóleo.....	9
1.4.1	Número de Cetano e Índice de Cetano:.....	9
1.4.2	Conteúdo Energético	11
1.4.3	Massa Específica	11
1.4.4	Viscosidade cinemática:	13
1.4.5	Flash Point.....	14
1.4.6	Volatilidade	14
1.4.7	Características de baixa temperatura	15
1.4.8	Resíduo de Carbono	16
1.4.9	Conteúdo de Enxofre.....	17
1.4.10	Estabilidade	17
1.4.11	Aspecto e Cor	18
1.5	Famílias de Hidrocarbonetos e Propriedades Físicas do Gasóleo	19
1.5.1	Parafinas Lineares	19
1.5.2	Parafinas Ramificadas	20
1.5.3	Naftenos	21
1.5.4	Olefinas	21
1.5.5	Aromáticos	21
1.5.6	Hetero-Compostos.....	22
1.6	Aditivos	23
1.6.1	Desempenho do Motor	23
1.6.2	Manuseamento do Combustível	25
1.6.3	Estabilidade do Combustível.....	26

1.6.4	Controlo de Contaminantes	28
1.7	Combustíveis Alternativos	29
1.7.1	Biodiesel.....	29
1.7.2	Electricidade.....	30
1.7.3	Hidrogénio.....	30
1.7.4	Outros.....	31
2	Técnicas de Análise.....	32
2.1	Análise das Propriedades Físicas	32
2.2	Análise da Composição Química	34
2.2.1	Métodos para a caracterização dos grupos estruturais:	34
2.2.2	Métodos para a caracterização do tipo de compostos	35
2.2.3	Cromatografia Gasosa Bidimensional (GC×GC).....	36
3	Análise e Discussão dos Resultados Experimentais.....	42
3.1	Massa Específica.....	42
3.2	Viscosidade cinemática	42
3.3	Índice de Cetano.....	44
3.4	Teor de Água.....	45
3.5	Análise GCxGC/TOF MS	46
3.5.1	Famílias de Hidrocarbonetos.....	49
3.5.2	Número de Carbonos dos Hidrocarbonetos.....	55
4	Conclusões	62
5	Bibliografia	64
	Anexos.....	71

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 Limites permitidos e métodos de teste do CN e CI [27]	11
Tabela 1.2 Limites permitidos e métodos de teste para a massa específica [27]	13
Tabela 1.3 Limites permitidos e métodos de teste para a viscosidade cinemática [27]	14
Tabela 1.4 Limites permitidos e métodos de teste para o flash point [27]	14
Tabela 1.5 Limites permitidos e métodos de teste para o cloud point [27]	15
Tabela 1.6 Limites permitidos e métodos de teste para os resíduos de carbono [27]	17
Tabela 1.7 Limites permitidos e métodos de teste para o conteúdo de enxofre [27]	17
Tabela 1.8 Limites permitidos e Métodos de teste para o conteúdo de água e cinzas [27]	18
Tabela 1.9 Influência do número de carbonos de parafinas lineares no CN [5]	20
Tabela 1.10 Limites permitidos e Métodos de teste para o teor de poliaromáticos nos gasóleos [27]	22
Tabela 3.1 Tempos de retenção das diferentes famílias moleculares com o programa utilizado.....	47
Tabela 3.2 Intervalo do tempo de retenção na segunda dimensão para os diferentes aromáticos....	48
Tabela 3.3 Percentagem (mol/mol) dos diferentes grupos moleculares existentes nas amostras.....	51
Tabela 3.4 Média da percentagem (mol/mol) existente dos grupos nas diferentes gamas de gasóleo	51
Tabela 3.5 Percentagem (mol/mol) dos diferentes aromáticos existentes nas amostras	53
Tabela 3.6 Percentagem média (mol/mol) dos diferentes aromáticos existentes nas amostras de marca branca, normal e Premium.....	53
Tabela 3.7 Percentagem % (mol/mol) do número de carbonos nas amostras	60
Tabela 3.8 Média da percentagem % (mol/mol) do número de carbonos nas amostras das diferentes classes de gasóleos	60
Tabela A.1 Massa Específica e Viscosidade Cinemática das diferentes amostras.....	71
Tabela A.2 Equação da recta e coeficiente de correlação para a massa específica	72
Tabela A.3 Equação do polinómio e coeficiente de correlação para a viscosidade cinemática.....	72
Tabela A.4 Variação da viscosidade cinemática no intervalo de temperaturas de 15 a 65°C	73
Tabela B.1 Índice de Cetano e parâmetros utilizados para o seu cálculo do das diferentes amostras	77

Tabela C.1 Iões característicos (m/z) dos diferentes grupos moleculares presentes	78
Tabela C.2 Percentagem % (mol/mol) de átomos com número de carbonos no intervalo C5 a C2281	
Tabela D.1 Características das amostras de gasóleo analisada	82
Tabela E.1 Normas e testes para os gasóleos	83
Tabela E.2 Informação sobre as diferentes classes de gasóleos	84

Índice de Figuras

Figura 1.1 Esquema de uma destilação Fraccionada [1]	2
Figura 1.2 Esquema do ciclo de quatro tempos de um motor a diesel [10]	5
Figura 1.3 Estruturas moleculares de parafinas existentes no gasóleo; i) Parafina linear: <i>n-Decano</i> ($C_{10}H_{22}$); ii) Parafina ramificada: <i>2,4-Dimetiloctano</i> ($C_{10}H_{22}$)	6
Figura 1.4 Estruturas moleculares de naftenos existentes no gasóleo; i) Nafteno com um anel: <i>Butilciclohexano</i> ($C_{10}H_{20}$); ii) Nafteno com dois anéis: <i>Decalina</i> ($C_{10}H_{18}$)	7
Figura 1.5 Estrutura molecular de uma olefina existente no gasóleo; <i>1-Deceno</i> ($C_{10}H_{20}$)	7
Figura 1.6 Estruturas moleculares de aromáticos existentes no gasóleo; i) Aromático com um anel: <i>Butilbenzeno</i> ($C_{10}H_{14}$); ii) Aromático com dois anéis: <i>2-Metilnaftaleno</i> ($C_{10}H_{18}$)	7
Figura 1.7 Estruturas moleculares de hetero-compostos existentes no gasóleo; i) <i>Dibenzotiofeno</i> ; ii) <i>Carbazol</i>	8
Figura 1.8 Efeito da massa específica do gasóleo nas emissões [30]	12
Figura 1.9 Efeito da viscosidade cinemática no padrão de dispersão [25]	13
Figura 1.10 Injector com resíduos de carbono à esquerda, e injector sem resíduos à direita [34] ...	16
Figura 1.11 À esquerda funcionamento deficiente do injector bloqueado por carbono; À direita funcionamento normal de um injector sem carbono [34]	16
Figura 1.12 Ordem crescente do CN nos diferentes grupos de hidrocarbonetos existentes no gasóleo [5]	19
Figura 1.13 Fórmula estrutural de 2-etilhexilnitrato [10]	23
Figura 1.14 i) Amina primária; ii) Amina secundária; iii) Amina terciária; iv) Amida	24
Figura 1.15 Fórmula geral dos ésteres	24
Figura 1.16 i) 2,6-Di- <i>t</i> -butil-4-metilfenol; ii) fenilenodiamina	26
Figura 1.17 Exemplo de uma amina utilizada como estabilizador, <i>N-Dimetilciclohexilamina</i>	27
Figura 1.18 Exemplo de uma desactivador metálico, <i>N,N-disalicilideno-1,2-propanodiamina</i>	27
Figura 1.19 Exemplo de um FAME existente no biodiesel. <i>Ácido metil ester 9-octadecenoico</i> ($C_{19}H_{36}O_2$)	29
Figura 2.1 Medidor viscosidade cinemática SVM 3000, Anton Paar	32

Figura 2.2 i) Balão de fundo redondo; ii) Esquema representativo da destilação efectuada – a) Manta de aquecimento; b) Balão de fundo redondo; c) Lã de rocha (revestimento); d) Condensador; e) Termopar; f) Proveta.....	33
Figura 2.3 Titulador coulométrico 831 KF, Metrohm.....	33
Figura 2.4 Esquema representativo da cromatografia gasosa bidimensional compreensivo. (a) Injector; (b) Coluna da primeira dimensão; (c) Modulador; (d) Coluna da primeira dimensão; (e) Detector; (f) forno secundário (opcional) [57]	37
Figura 2.5 Comparação de sistemas idênticos GC×GC em que i) não apresenta interface entre as duas dimensões e ii) possui um modulador [57]	37
Figura 2.6 Formação e visualização de um cromatograma GC×GC [68]	39
Figura 2.7 Cromatograma TIC (<i>total ion current</i>) de uma amostra de gasóleo antes da remoção de enxofre [81].....	39
Figura 3.1 Valores de massa específica a 15°C e representação dos limites superior e inferior de acordo com a norma EURO 5	42
Figura 3.2 Valores de viscosidade cinemática a 40°C e representação dos limites superior e inferior de acordo com a norma EURO 5	43
Figura 3.3 Variação da viscosidade cinemática no intervalo de temperatura de 15 a 65°C e representação da variação média das amostras	43
Figura 3.4 Índice de Cetano das diferentes amostras e representação do valor mínimo de acordo com a norma EURO 5 e a média.....	45
Figura 3.5 Teor de Água das diferentes amostras e representação do limite acordo com a norma EURO 5	45
Figura 3.6 Cromatograma GC×GC/TOF MS obtido para a amostra N1, 1º Ensaio. i) Diagrama de contorno; ii) Representação em 3D. Para mais fácil visualização da localização das famílias moleculares foi utilizada a <i>Tabela C.1-Anexo C</i> [82]	46
Figura 3.7 Percentagem (mol/mol) dos grupos moleculares existentes nas amostras.....	50
Figura 3.8 Percentagem (mol/mol) dos vários aromáticos existentes nas amostras.....	54
Figura 3.9 Percentagem (m/m) dos poliaromáticos existentes nas amostras	54
Figura 3.10 Percentagem (v/v) de biodiesel nas amostras	54
Figura 3.11 Percentagem % (mol/mol) do número de carbonos C5 a C22 da amostra B1	56
Figura 3.12 Percentagem % (mol/mol) do número de carbonos C5 a C22 da amostra B2	57
Figura 3.13 Percentagem % (mol/mol) do número de carbonos C5 a C22 da amostra B3	57
Figura 3.14 Percentagem % (mol/mol) do número de carbonos C5 a C22 da amostra N1	57
Figura 3.15 Percentagem % (mol/mol) do número de carbonos C5 a C22 da amostra N2	58

Figura 3.16 Percentagem % (mol/mol) do número de carbonos C5 a C22 da amostra N3	58
Figura 3.17 Percentagem % (mol/mol) do número de carbonos C5 a C22 da amostra N4	58
Figura 3.18 Percentagem % (mol/mol) do número de carbonos C5 a C22 da amostra P1	59
Figura 3.19 Percentagem % (mol/mol) do número de carbonos C5 a C22 da amostra P2.....	59
Figura 3.20 Percentagem % (mol/mol) do número de carbonos C5 a C22 da amostra P3.....	59
Figura 3.21 Percentagem % (mol/mol) do número de carbonos C5 a C22 do gasóleo de aquecimento	60
Figura 3.22 Distribuição da percentagem média (mol/mol) dos monoaromáticos para as três classes de gasóleo.....	61
Figura 3.23 Percentagem média (mol/mol) dos poliaromáticos em relação ao número de carbonos das três classes de gasóleo.....	61
Figura B.1 Temperatura em função do volume do destilado para a amostra B1	74
Figura B.2 Temperatura em função do volume do destilado para a amostra B2	74
Figura B.3 Temperatura em função do volume do destilado para a amostra B3	75
Figura B.4 Temperatura em função do volume do destilado para a amostra N1	75
Figura B.5 Temperatura em função do volume do destilado para a amostra N2	75
Figura B.6 Temperatura em função do volume do destilado para a amostra N3	76
Figura B.7 Temperatura em função do volume do destilado para a amostra N4	76
Figura B.8 Temperatura em função do volume do destilado para a amostra P2.....	76
Figura B.9 Temperatura em função do volume do destilado para a amostra P3	77
Figura B.10 Temperatura em função do volume do destilado para a o gasóleo de aquecimento	77
Figura C.1 Percentagem mássica e molar de <i>n</i> -Parafinas nas diferentes amostras	78
Figura C.2 Percentagem mássica e molar de Parafinas Ramificadas nas diferentes amostras.....	79
Figura C.3 Percentagem mássica e molar de Naftenos nas diferentes amostras	79
Figura C.4 Percentagem mássica e molar de Olefinas nas diferentes amostras	79
Figura C.5 Percentagem mássica e molar de Aromáticos nas diferentes amostras.....	80
Figura C.6 Percentagem mássica e molar de Hetero-Compostos nas diferentes amostras	80
Figura C.7 Percentagem mássica e molar de Biodiesel nas diferentes amostras	80

Lista de Símbolos

Símbolo	Descrição	Unidades SI
AIT	Temperatura de Auto-Ignicção	°C
Aq	Gasóleo para Aquecimento	-
ASTM	Sociedade Americana para testes e materiais	-
B	Gasóleo de marca Branca	-
CI	Índice de Cetano	-
CN	Número de Cetano	-
FAME	Ésteres Metílicos de Ácidos Gordos	-
G	Densidade Relativa	-
GC	Cromatografia Gasosa	-
I.D.	Diâmetro Interno	-
IR	Espectroscopia de Infravermelhos	-
LC	Cromatografia Líquida	-
MS	Espectrometria de Massa	-
NMR	Ressonância Magnética Nuclear	-
N	Gasóleo de marca e qualidade normal	-
PAHs	Hidrocarbonetos Poliaromáticos	-
P	Gasóleo de marca, qualidade Premium	-
ppm	Partes por milhão	-
R	Coeficiente de Correlação	-
SFC	Cromatografia Supercrítica de Fluidos	-
SIMDIS	Destilação Simulada com Detecção de Ionização de Chama	-
T ₁₀ , T ₅₀ , T ₉₀	Temperatura de 10, 50 e 90% do destilado recuperado	°C
T	Temperatura	°C
Tr1, Tr2	Tempos de Retenção (1ª e 2ª dimensão respectivamente)	S
μECD	Detectores de Captura Electrónica	-
μ/ρ	Viscosidade cinemática	m ² .s ⁻¹
x _{água}	Teor de água	mg.kg ⁻¹
ρ	Massa Específica	kg.dm ⁻³
Δ	Variação	-

1 Revisão Bibliográfica

1.1 Do crude ao gasóleo

1.1.1 Introdução ao Gasóleo

O gasóleo/diesel é resultado de um processo de refinação em que a matéria-prima é o petróleo, também designado crude, que difere de um poço para outro no que se refere à sua composição [1, 2]. O gasóleo é um combustível fóssil de elevada complexidade com uma grande quantidade de componentes diferentes, sendo maioritariamente constituído por hidrocarbonetos e, em menor quantidade, por derivados de enxofre e azoto, sais, e alguma água [1, 3]. No mercado, existem três tipos de gasóleos que são estudados e comparados neste trabalho: marca branca (provenientes de postos dos hipermercados), marca normal (marcas conhecidas como Galp e BP) e Premium (gasóleos aditivados).

Pela ASTM (*American Society for Testing and Materials*), são classificados em três graus cujas especificações são seguidas pelas diferentes refinarias de petróleo.

- Grau 1D: São gasóleos muito voláteis apresentando um bom desempenho para climas frios. São utilizados em motores de alta rotação (>1000 rpm) onde ocorrem frequentemente variações de velocidade e da quantidade utilizada do combustível, sendo usados em automóveis, autocarros e camiões [4, 5]. No entanto, são menos densos que os gasóleos pertencentes ao grau 2D, sendo que apresentam menor conteúdo energético, prejudicando a potência [6-8].

- Grau 2D: São usados em motores de alta rotação (>1000 rpm) com grandes quantidades utilizadas de combustível e velocidades uniformes. Apresentam massa específica maior que os de grau 1D, sendo que permitem uma maior potência. São menos voláteis que os 1D sendo usados preferencialmente em climas moderados. Para climas frios, muitas vezes é utilizado uma mistura de gasóleos 1D com 2D de modo a melhorar o desempenho [4, 5, 7, 9].

- Grau 4D: Gasóleos pesados de baixa qualidade para motores diesel de baixa e média rotação (<300 rpm e entre 300-1000 rpm respectivamente) para quantidades utilizadas e velocidades constantes. Este tipo de gasóleos não é apropriado para a maior parte dos motores de locomoção, sendo utilizados em unidades estacionárias [5, 9].

Dentro das classes 1D e 2D, os gasóleos são ainda classificados consoante o conteúdo de enxofre, usando a sinalética S15, S500 e S5000 para um teor máximo de enxofre de 15, 500 e 5000 ppm, respectivamente [9]. Os gasóleos 1D e 2D são os utilizados em veículos rodoviários [4, 6].

1.1.2 Refinaria

Devido à grande variedade de hidrocarbonetos existentes no petróleo, é realizada a sua refinação através de diferentes operações, dependendo do tipo de petróleo utilizado e também das normas exigidas num dado país/região. Essa refinação pode ser generalizada em três etapas descritas a seguir [3, 10].

1.1.2.1 Processo de Separação

A destilação fraccionada é o processo mais comum, consistindo na separação dos diferentes componentes do petróleo pela acção do calor, tirando partido das diferenças de volatilidade [1, 10]. Obtém-se assim várias correntes finais com diferentes composições (*Figura 1.1*).

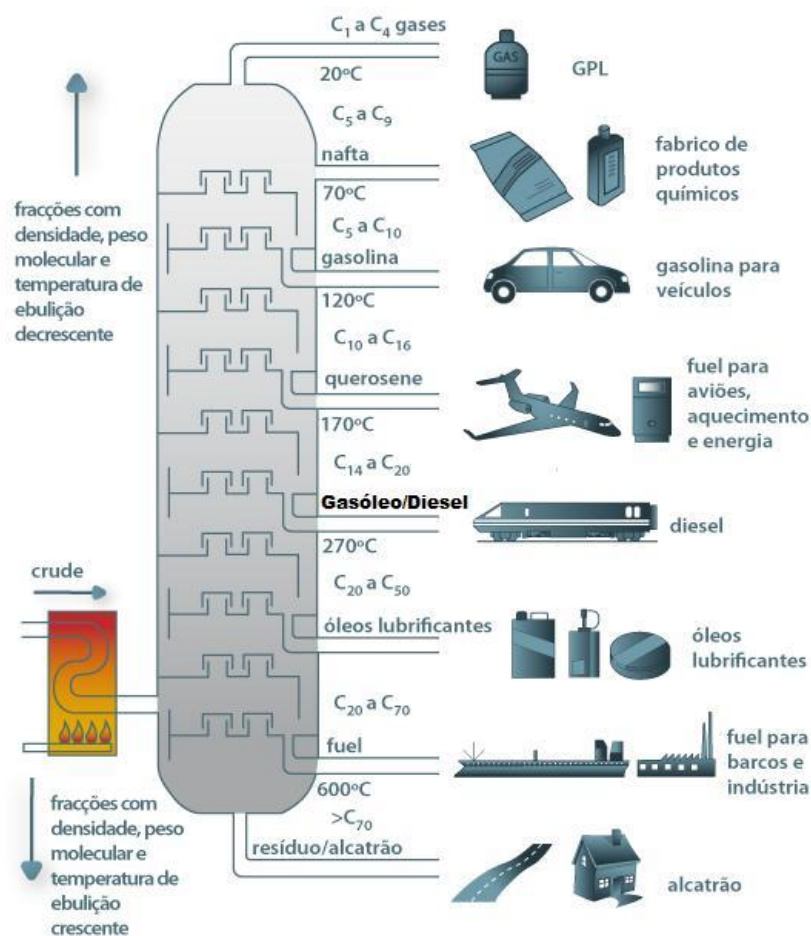


Figura 1.1 Esquema de uma destilação Fraccionada [1]

1.1.2.2 Processo de Extracção

Realizam-se reacções químicas de modo a efectuar a remoção de grandes quantidades de certos compostos indesejáveis. São processos em que é utilizado o hidrogénio juntamente com catalisadores a fim de se fazer a remoção de compostos, tais como enxofre, nitrogénio e compostos de oxigénio [10].

1.1.2.3 Processo de Conversão

A partir de um processo de craqueamento, moléculas com cadeias longas são partidas em moléculas de menor peso molecular [2, 10]. Assim, é possível utilizar as moléculas mais longas na produção dos gasóleos, aumentando assim o rendimento do crude [10]. O craqueamento do petróleo pode ser realizado através de altas temperaturas (craqueamento térmico), com catalisadores (craqueamento catalítico), e com catalisadores juntamente com grandes pressões de hidrogénio [10].

1.2 Motor a diesel

Os motores a diesel são muito utilizados principalmente em camionagem, agricultura, mineração e construção, devido à sua grande economia, durabilidade e possibilidade de funcionamento numa vasta gama de condições [10].

Os motores movidos a gasóleo, juntamente com os motores a gasolina denominam-se motores de combustão interna e são motores em que o combustível é queimado num espaço fechado e que utilizam a energia do gás em expansão proveniente da combustão [11, 12]. Também existem os motores de combustão externa onde essa combustão é realizada fora do motor, como os motores a vapor.

Os motores de combustão interna podem ser classificados pelo tipo de ignição utilizado ou pelo tipo de ciclo [11].

1.2.1 Tipo de Ignição

1.2.1.1 Ignição por Faísca

É o tipo de ignição utilizado para os motores a gasolina [11]. Neste tipo de motor recorre-se ao uso de uma corrente eléctrica gerada por uma vela de ignição de modo a iniciar a combustão da mistura ar/combustível. Inicialmente, o combustível é misturado com o ar, e, ao fazer-se a compressão com um pistão na presença de uma faísca, dá-se início ao processo de combustão [13].

1.2.1.2 Ignição por compressão

Este tipo de ignição é utilizado nos motores a gasóleo [11]. O processo inicia-se com a compressão do ar pelo pistão. Isto causa um grande aumento na temperatura do ar. A seguir o combustível é injectado, vaporizando e misturando-se com o ar, e por fim, entrando em combustão devido à alta temperatura provocada pela taxa elevada de compressão [13].

1.2.2 Tipo de Ciclo

Hoje em dia o tipo de ciclo mais utilizado é o de quatro tempos [10]. No entanto, qualquer tipo de ciclo pode ser utilizado, sendo também comum nos veículos de duas rodas o motor de dois tempos. Neste tipo de motor ocorrem dois movimentos do pistão, realizando apenas uma rotação por cada ciclo. No de quatro tempos realizam-se quatro movimentos do pistão (*Figura 1.2*), cada um correspondente a uma etapa, realizando-se duas rotações por cada ciclo [10, 11, 13]:

1. Admissão do ar – A válvula de entrada abre-se permitindo que o ar circule para a câmara de combustão baixando o pistão;
2. Compressão – O pistão comprime o ar, o que provoca um aumento de temperatura;
3. Combustão – No momento certo em que o pistão chega ao topo, o gasóleo é injectado, transforma-se em vapor e mistura-se com o ar quente, ocorrendo a combustão que força a nova descida do pistão;
4. Descarga – Os gases produzidos pela combustão são expelidos pela válvula de descarga devido a nova subida do pistão.

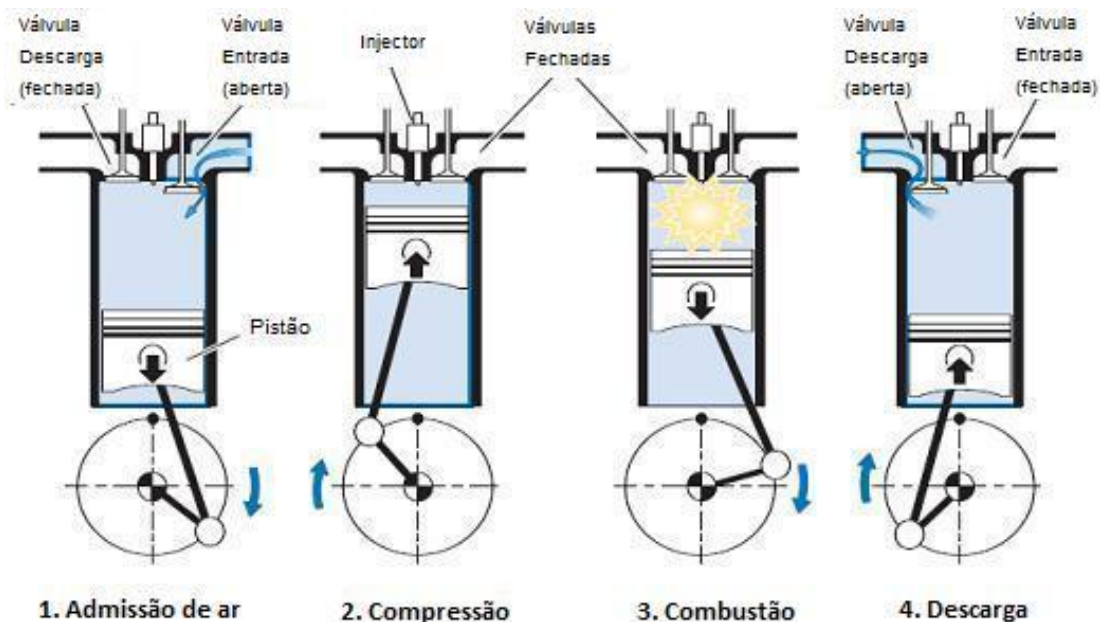


Figura 1.2 Esquema do ciclo de quatro tempos de um motor a diesel [10]

1.3 Composição Química do gasóleo

A composição química do gasóleo é afectada pelos diferentes processos de produção e das características químicas do crude [5].

Apesar de haver diferenças entre os vários tipos de gasóleos, todos eles apresentam uma mistura de vários componentes, essencialmente hidrocarbonetos e hetero-compostos na gama de 8 a 28 carbonos (C8 a C28) [5, 10, 14-19]. Os hidrocarbonetos são constituídos por carbono e hidrogénio, enquanto que os hetero-compostos apresentam carbono, hidrogénio e um ou mais hetero-átomos que podem ser enxofre, azoto, oxigénio, e vários metais como o ferro [14].

Apesar de estarem presentes em pequenas quantidades, os hetero-compostos afectam significativamente certas propriedades físicas do gasóleo [10]. Podem ser descritos pela fórmula geral $C_nH_{2n+z}X$ com $z = -2(R + DB - 1)$ em que C=carbono, H=hidrogénio, n=número de átomos de carbono, z=carência de átomos de hidrogénio, X=hetero-átomos, R=número de anéis, DB=número de ligações duplas [14].

1.3.1 Hidrocarbonetos

1.3.1.1 Hidrocarbonetos Saturados

- Alcanos acíclicos: São normalmente designados por parafinas na indústria petrolífera. Apresentam como fórmula geral C_nH_{2n+2} , podendo observar-se no gasóleo, cadeias lineares (*n*-parafinas) ou com grupos metilo (iso-parafinas) [10, 14]. Parafinas de cadeias longas apresentam um número de cetano (CN)ⁱ alto, o que implica uma combustão rápida. Por outro lado, as temperaturas de ebulição elevadas, características das cadeias longas, implicam geralmente valores de *cloud point*ⁱⁱ altos. Ou seja, tendem a precipitar-se a temperaturas mais altas formando cristais de cera que podem entupir o motor [5, 20, 21].

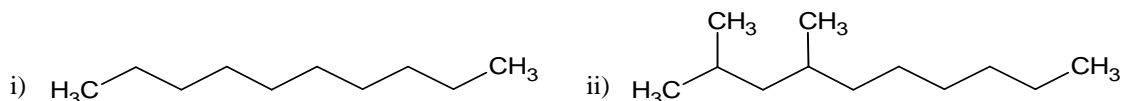


Figura 1.3 Estruturas moleculares de parafinas existentes no gasóleo; i) Parafina linear: *n*-Decano ($C_{10}H_{22}$); ii) Parafina ramificada: 2,4-Dimetildecano ($C_{12}H_{26}$)

ⁱ Informação adicional no capítulo 1.4.1

ⁱⁱ Informação adicional no capítulo 1.4.7

- Cicloalcanos: Designados por naftenos na indústria petrolífera, apresentam estrutura cíclica constituída geralmente por 5-6 carbonos e grupos substituintes de alquilo [10, 14]. A sua definição é baseada no número de estruturas cíclicas que apresentam como por exemplo o mononafeno (1 ciclo) e dinafteno (2 ciclos). Quando apresentam apenas uma estrutura cíclica a fórmula geral é C_nH_{2n} [14].

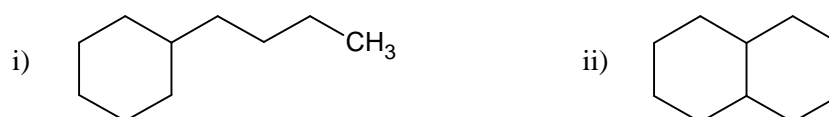


Figura 1.4 Estruturas moleculares de naftenos existentes no gasóleo; i) Nafteno com um anel: *Butilciclohexano* ($C_{10}H_{20}$); ii) Nafteno com dois anéis: *Decalina* ($C_{10}H_{18}$)

1.3.1.2 Hidrocarbonetos Insaturados

- Olefinas: Com a fórmula geral C_nH_{2n} , apresentam pelo menos uma ligação dupla na sua estrutura [14]. Geralmente a quantidade existente no crude é muito pequena, ou até nula. No entanto, são formadas em grande quantidade em alguns processos de refinação, principalmente no craqueamento térmico e catalítico [10, 14, 22, 23].

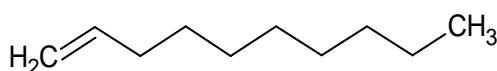


Figura 1.5 Estrutura molecular de uma olefina existente no gasóleo; *1-Deceno* ($C_{10}H_{20}$)

- Aromáticos: Contém na sua estrutura pelo menos um anel benzênico [14]. Podem conter um anel aromático (hidrocarbonetos monoaromáticos), dois ou mais anéis partilhando carbonos entre si - hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs) [5, 24]. Quando apresentam apenas um anel, a sua fórmula geral é C_nH_{2n-6} [10, 25].



Figura 1.6 Estruturas moleculares de aromáticos existentes no gasóleo; i) Aromático com um anel: *Butilbenzeno* ($C_{10}H_{14}$); ii) Aromático com dois anéis: *2-Metilnaftaleno* ($C_{10}H_{18}$)

1.3.2 Hetero-Compostos

Os hetero-compostos, apesar da pequena quantidade existente no gasóleo, são de grande importância em algumas propriedades dos gasóleos. Podem conter átomos como enxofre, azoto, oxigénio, e vários metais como o ferro, sendo classificados de acordo com o seu hetero-átomo [10, 14, 23].



Figura 1.7 Estruturas moleculares de hetero-compostos existentes no gasóleo; i) *Dibenzotiofeno*; ii) *Carbazol*

1.4 Propriedades do Gasóleo

Para um melhor funcionamento de um motor, o combustível utilizado deve apresentar um grande teor energético como se verifica no caso da gasolina e do gasóleo. No entanto, devido aos diferentes processos de combustão utilizados nos motores movidos com estes combustíveis, as propriedades físico-químicas destes dois diferem significativamente [5, 20]. A seguir, são apresentadas várias características do gasóleo e suas implicações no funcionamento do motor bem como as respectivas restrições e possíveis testes em tabelas no final de cada sub capítulo:

1.4.1 Número de Cetano e Índice de Cetano:

O número de cetano (CN) é um parâmetro utilizado na medição do atraso de ignição de um gasóleo. Ou seja, é o tempo de ignição do gasóleo a partir do momento em que este é injectado na câmara de combustão. Quanto maior o CN, mais fácil a ignição, ou seja, menor o atraso [5, 24]. De notar que depois de ser injectado na câmara de combustão, o gasóleo evapora e mistura-se com o ar ocorrendo depois a combustão dessa mistura [20].

O CN está relacionado com a temperatura de auto-ignição (AIT), a temperatura mínima à qual uma dada substância entra em combustão na ausência de chama ou faísca. Esta inicia-se a altas temperaturas onde ocorrem reacções de oxidação exotérmicas devido a interacções do oxigénio com os hidrocarbonetos. Quando a taxa de dissipação do calor libertado dessas reacções é menor que a taxa de produção deste, ocorre a auto-ignição [5].

O CN afecta a facilidade de ignição, o ruído e a quantidade de emissões provocadas. Um aumento do CN melhora o processo de combustão, diminui as quantidades emitidas de NO_x^{iii} para qualquer tipo de motor, e diminui a quantidade de partículas para alguns motores [10, 24].

No entanto, para valores demasiado altos do CN, a ignição não é homogénea, ocorrendo em vários locais da mistura. Além disso, a ignição pode dar-se antes do gasóleo se misturar devidamente com o ar, aumentando consequentemente as emissões do motor e diminuindo a potência da explosão [5, 20]. Se, o CN for muito baixo, por outro lado, o atraso de ignição será elevado, mas o gasóleo continua misturar-se com o ar, realizando-se reacções que produzem chamas prévias que levam à formação de aldeídos e radicais livres. Posteriormente, a ocorrência da combustão traduz-se numa libertação de grandes quantidades de calor, que tem como consequência

ⁱⁱⁱ NO_x – Óxidos de Azoto produzidos na combustão como o NO e o NO_2 . Informação adicional no capítulo 1.5.6

um aumento rápido da pressão [5, 20]. Portanto, valores de CN baixos implicam um maior ruído do motor, maior dificuldade em ligar o motor e um aumento das quantidades emitidas de NO_x [20, 24].

Os compostos utilizados na medida do CN são o cetano (n-hexadecano) com CN=100, e o 1-metilnaftaleno com CN=0. Devido às reacções de oxidação ocorrentes neste composto, durante o armazenamento, este foi substituído na medição do CN por 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano que apresenta um CN=15 [5]. Então, como definição mais exacta do número de cetano, pode-se dizer que representa a percentagem volumétrica de cetano necessária a adicionar ao heptametilnonano de modo a obter-se uma performance de ignição igual ao do gasóleo a ser testado. O CN pode ser calculado a partir da Equação 1.1 [5, 20].

$$CN = (\% \text{ cetano}) + 0,15 \times (\% \text{ heptametilnonano})$$

Equação 1.1 Cálculo do número de Cetano (CN) [5, 20]

Os testes que permitem a obtenção do CN são difíceis de realizar em laboratório devido a necessitarem de grande quantidade de combustível e serem morosos. Por isso, diferentes métodos são utilizados, como o cálculo do Índice de Cetano (CI) a partir da massa específica e volatilidade que dá uma boa aproximação do CN real do gasóleo sendo assim dispensáveis os testes no motor. No entanto, o CI só dá uma estimativa da qualidade da auto-ignição do gasóleo, não indicando os efeitos de aditivos para o aumento do NC. De acordo com a norma do ASTM (American Society for Testing and Materials) D4737-1988 o CI pode ser calculado pela Equação 1.2 [5, 20, 24, 26]:

$$\begin{aligned} CI = & 45,2 + 0,0892(T_{10} - 215) + 0,131(T_{50} - 260) + 0,0523(T_{90} - 310) \\ & + 0,901B(T_{50} - 260) - 0,420B(T_{90} - 310) + 0,0049(T_{10} - 215)^2 \\ & - 0,0049(T_{90} - 310)^2 + 107B + 60B^2 \end{aligned}$$

Com,

$$B = e^{-3,5(\rho - 0,85)} - 1$$

Equação 1.2 Cálculo do índice de Cetano (CI) [5, 20]

Onde T₁₀, T₅₀ e T₉₀ são as temperaturas em °C à qual, a partir de uma destilação, é recuperado 10, 50 e 90 %, respectivamente, de uma amostra do combustível a analisar, e ρ a massa específica em kg/dm³ a 15°C [5, 20].

Tabela 1.1 Limites permitidos e métodos de teste do CN e CI [27]

		Limites		Métodos de Teste
		Mínimo	Máximo	
Euro 5 Diesel ⁱ	CN	51	-	ASTM D 613-05 / SR EN ISO 5165:01
	CI	46	-	ASTM D 4737-04 / SR EN ISO 4264-08

ⁱ Norma que visa na redução das emissões dos veículos ligeiros de passageiros e comerciais a nível Europeu. Aprovado em 08-12-2008 e iniciado em 01-09-2009 [28]

1.4.2 Conteúdo Energético

O conteúdo energético de um combustível é de grande importância, pois este é o calor libertado na combustão completa de determinada massa de combustível, sendo que quanto mais calor libertado, maior a potência adquirida [5]. Pode vir expresso em J.kg^{-1} , J.dm^{-3} e btu.gal^{-1} [25].

1.4.3 Massa Específica

A massa específica do gasóleo depende fortemente da massa específica dos compostos individuais que o formam, estando relacionada com o conteúdo aromático, nafténico e parafínico, afectando assim certas propriedades como o CN e volatilidade^{iv}. As parafinas são os grupos que com menor massa específica, e, por outro lado, os aromáticos e os naftenos apresentam os valores superiores. O tamanho das cadeias dos hidrocarbonetos também tem influência, sendo que quanto mais longas as cadeias, maior a massa específica [14, 24, 29].

A massa específica tem impacto na potência do motor, consumo de combustível e nas emissões. Como o sistema de injeção é com base métrica, em que o volume da câmara de combustão é constante, o conteúdo energético é dependente da massa utilizada, sendo que variações da massa específica vão afectar a energia disponível ao motor, variando a sua potência [5, 24]. Valores de massa específica acima daquela a que o motor foi preparado criam um excesso de combustível (*overfuelling effect*), aumentando as emissões das partículas (*Figura 1.8*). Já combustíveis com massa específica baixa apresentam conteúdos energéticos baixos, o que resulta num decréscimo da potência do motor. Em tecnologias de motores antigos verifica-se que uma

^{iv} Informação adicional no capítulo 1.4.6

diminuição da massa específica provoca um decréscimo das emissões de NO_x [24, 26, 30]. É então necessário um valor ótimo desta de modo a que se observe um equilíbrio entre as emissões verificadas e a potência do motor [31]. Uma forma de controlo consiste em restringir o conteúdo aromático do gasóleo, principalmente os PAHs que apresentam valores elevados de massa específica [24].

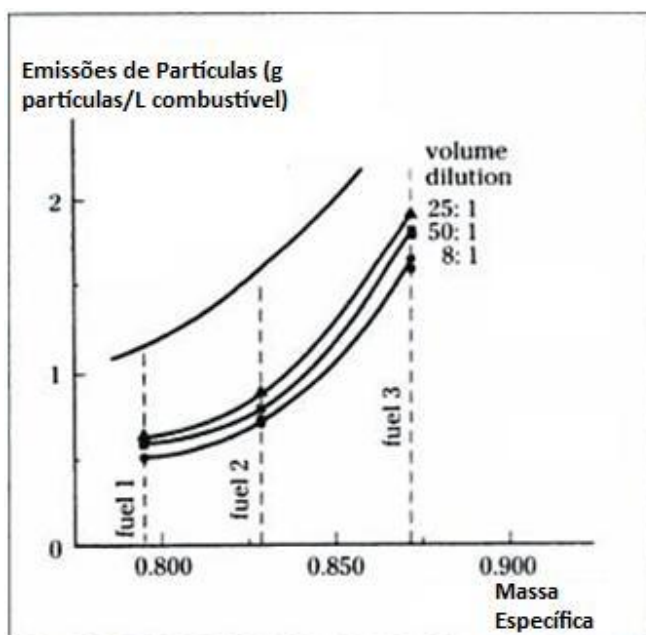


Figura 1.8 Efeito da massa específica do gasóleo nas emissões [30]

A massa específica é medida geralmente às temperaturas de 15 ou 20 °C, sendo descrita na forma de ρ_4^{20} de modo a indicar que foi medida a 20 °C em picnómetros calibrados com água a 4 °C. No caso do gasóleo, a água e o gasóleo são ambos medidos a 15,6 °C [14].

A densidade relativa (G) é a razão entre a massa específica da amostra e a massa específica da água a temperaturas específicas. Nos gasóleos os valores da G encontram-se dentro da gama 0,82-0,90 [14, 32, 33]. De modo a aumentar a gama de valores de G foi introduzido a escala de gravidade API (*American Petroleum Institute gravity*) que pode ser calculada pela seguinte equação:

$$API(^{\circ}) = \frac{141,5}{G(15,6^{\circ}\text{C})} - 131,5$$

Equação 1.3 Equação da gravidade API [5, 14]

A gravidade API é uma medida útil para líquidos com massa específica inferior à da água cuja gravidade API é de 10°. Assim, a API para gasóleos varia entre 33-45°, sendo que quanto maior for o valor da API, menor a massa específica do gasóleo [14].

Tabela 1.2 Limites permitidos e métodos de teste para a massa específica [27]

		Limites		Métodos de Teste
		Mínimo	Máximo	
Euro 5 Diesel	Massa Específica	820	845	ASTM D 4052-96 02 / ASTM D 1298-99 05 / SR EN ISO 3675:02 / C91:05 SR EN ISO 12185:02
	15°C (kg/m ³)	800 ⁱ	845 ⁱ	

ⁱEspecífico para gasóleos classe 1 – Informação sobre as classes no *Anexo E, Tabela E.1*

1.4.4 Viscosidade cinemática:

Um determinado gasóleo, de modo a garantir o bom funcionamento do motor, tem de apresentar um certo nível de viscosidade cinemática, já que esta afecta o sistema de injeção. Uma viscosidade cinemática muito alta implica um aumento da resistência, provocando desgaste nas bombas e estragos no sistema de filtração. Por outro lado, se a viscosidade cinemática for demasiado baixa, a quantidade de combustível injectada é maior (*Figura 1.9*) [20, 25]. Como a viscosidade cinemática é dependente da temperatura, o efeito das variações de temperatura na viscosidade cinemática do gasóleo deve ser o menor possível, pois assim é reduzida a sensibilidade do motor às mudanças do clima [24].

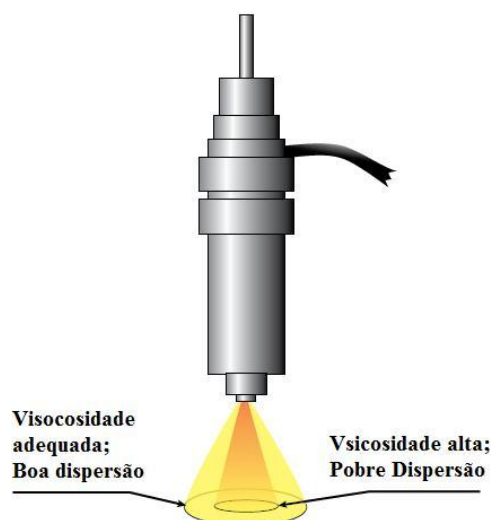


Figura 1.9 Efeito da viscosidade cinemática no padrão de dispersão [25]

Tabela 1.3 Limites permitidos e métodos de teste para a viscosidade cinemática [27]

		Limites		Métodos de Teste
		Mínimo	Máximo	
Euro 5 Diesel	Viscosidade cinemática	2,00	4,50	ASTM D 445-06 / SR EN ISO 3104:02 / AC:02
	40°C			
	(mm ² /s)	1,50 ⁱ	4,00 ⁱ	

ⁱEspecífico para gasóleos classe 1 - Informação sobre as classes no *Anexo E, Tabela E.1*

1.4.5 Flash Point

A temperatura a que o combustível em forma de vapor começa a inflamar é designada por *flash point* [25]. Não afecta directamente o funcionamento do motor, contudo, é uma medida importante na segurança quando se procede ao manuseamento e armazenamento do combustível [5, 24].

Tabela 1.4 Limites permitidos e métodos de teste para o flash point [27]

		Limites		Métodos de Teste
		Mínimo	Máximo	
Euro 5 Diesel	Flash Point	>55	-	ASTM D 93-07 / SR EN ISO 2719:03
	(°C)			

1.4.6 Volatilidade

Antes de referir esta propriedade do gasóleo, convém lembrar que antes de ocorrer a combustão num motor, o gasóleo vaporiza e mistura-se com o ar^v.

Uma volatilidade baixa implica uma dificuldade acrescida na ocorrência da vaporização, o que leva a uma combustão incompleta aumentando assim o fumo preto^{vi} provocado e resíduos sólidos no motor.

^v Informação adicional no capítulo 1.2.2

^{vi} Fumo provocado por combustão incompleta, que contém compostos orgânicos que não sofreram combustão

Daí que, quanto mais volátil for o gasóleo, mais fácil a sua vaporização e mistura com o ar, o que facilita o arranque do motor, tal como ocasiona uma combustão mais completa reduzindo assim o fumo e resíduos provocados. No entanto, uma volatilidade demasiado elevada causa uma diminuição no flash point, o que torna difícil e perigoso o manuseamento e armazenamento do combustível [20, 25]. Além disso, a volatilidade sendo muito alta tem um efeito negativo no CN^{vii}.

1.4.7 Características de baixa temperatura

A existência de hidrocarbonetos lineares e ramificados (parafinas) no gasóleo pode ser um problema a temperaturas baixas, pois estas cristalizam podendo bloquear os filtros entre o tanque e o equipamento de injeção. Neste caso, é muito importante que o gasóleo esteja preparado para condições ambientais frias [10, 20, 24]. Então, são efectuados vários testes que medem o *cloud point*, *pour point* e filtrabilidade a baixas temperaturas [5].

O *cloud point* é a temperatura a que o gasóleo começa a ficar nublado devido à precipitação das parafinas [10].

O *pour point*, é a temperatura mínima a que o combustível apresenta a capacidade de deslizar, podendo ser bombeado. Segundo a ASTM D, no *pour point*, um certo volume de combustível não flui durante cinco segundos numa placa inclinada [5, 20, 25].

O teste de filtrabilidade a baixas temperaturas baseia-se na temperatura em que um certo volume de combustível atravessa um filtro num intervalo específico de tempo, diferindo o método da Europa (*Cold Filter Plugging Point* – CFPP) para os Estados Unidos da América (*Low Temperature Fuel Test* - LTFT) [5, 20].

Tabela 1.5 Limites permitidos e métodos de teste para o cloud point [27]

		Limites		Métodos de Teste
		Mínimo	Máximo	
Euro 5 Diesel	Cloud Point (°C)	-	-10	ASTM D 2500-05 / SR EN 23015-97
		-	-16 ⁱ	
	CFPP (°C)			ASTM D 6371-05 / SR EN 116:02 / SR EN 116:02 / AC:02
		Classe A	+5	
		Classe B	0	
		Classe C	-5	

^{vii} Informação adicional no capítulo 1.5.1

Classe D	-	-10
Classe E	-	-15
Classe F	-	-20
Classe 0	-	-20
Classe 1	-	-26

¹Específico para classes 0 e 1 - Informação sobre as classes no *Anexo E, Tabela E.1*

1.4.8 Resíduo de Carbono

É uma medida da tendência do combustível de formar depósitos de carbono nos motores. Estes depósitos afectam principalmente os injectores entupindo a saída do combustível, o que cria um padrão irregular de injeção na câmara de combustão (*Figuras 1.10 e 1.11*) [24]. Esse padrão irregular vai ter um efeito negativo no funcionamento do motor, visto provocar uma combustão incompleta. A existência desses resíduos ocorre devido à insuficiência de oxigénio na câmara de combustão, o que implica a combustão incompleta de átomos de carbono, produzindo fumo preto [20].



Figura 1.10 Injector com resíduos de carbono à esquerda, e injector sem resíduos à direita [34]

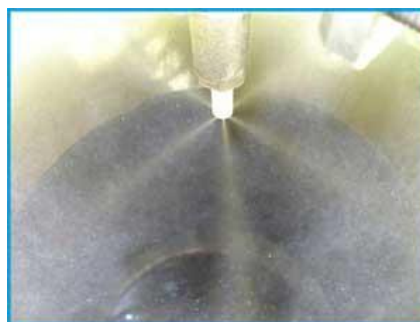


Figura 1.11 À esquerda funcionamento deficiente do injector bloqueado por carbono; À direita funcionamento normal de um injector sem carbono [34]

Tabela 1.6 Limites permitidos e métodos de teste para os resíduos de carbono [27]

		Limites		Métodos de Teste
		Mínimo	Máximo	
Euro 5 Diesel	Resíduos de Carbono ⁱ (%) m/m	-	0,3	SR EN ISO 10370:02 / ASTM D 4530-06

ⁱ O teste é realizado em 10% do resíduo depois de realizada uma destilação [24]

1.4.9 Conteúdo de Enxofre

Durante a síntese de combustíveis, o enxofre, existente na composição do crude, precisa de ser reduzido a níveis aceitáveis [24]. A sua presença no gasóleo tem diversos efeitos prejudiciais ao ambiente e às peças mecânicas do motor. Isso deve-se à formação de óxidos de enxofre (SO_x que representa SO_2 e SO_3), durante a combustão, que são alguns dos compostos responsáveis pelas chuvas ácidas e o funcionamento deficiente do motor, afectando até as emissões de outros compostos como o CO, hidrocarbonetos e NO_x (NO_2 e NO_3)^{viii} [5, 24].

Tabela 1.7 Limites permitidos e métodos de teste para o conteúdo de enxofre [27]

		Limites		Métodos de Teste
		Mínimo	Máximo	
Euro 5 Diesel	Conteúdo de Enxofre (mg/kg)	-	10	ASTM D 2622-07 04 / ASTM D 5453-06 ISO 20846-04

1.4.10 Estabilidade

Em certas condições, como no armazenamento a longo prazo e circulação do gasóleo a altas temperaturas, pode formar-se partículas orgânicas insolúveis que contribuem para a formação de depósitos e o entupimento dos filtros [5, 10]. Normalmente, a oxidação de azoto, compostos

^{viii} Informação adicional no capítulo 1.5.6

com enxofre, ácidos orgânicos e olefinas dão origem a espécies insolúveis de grande peso molecular [10].

Como grande parte do gasóleo é utilizado no transporte, o seu armazenamento não é de importância significativa, visto que é consumido poucas semanas depois da produção [10]. No entanto, altas temperaturas podem provocar a degradação de cadeias longas de parafinas e cicloalcanos com grupos de alquila formando depósitos sólidos [5].

1.4.11 Aspecto e Cor

A cor e claridade do gasóleo são um bom indicador da contaminação deste por água ou certos sedimentos, como cinzas, que são resultado do uso e armazenamento deficientes do combustível. O termo cinzas refere-se a materiais não inflamáveis que podem ser tanto partículas sólidas como compostos metálicos solúveis em água ou no gasóleo. A presença de água ou sedimentos no gasóleo pode causar corrosão, entupimento e desgaste mecânico nos motores [24, 35].

Tabela 1.8 Limites permitidos e Métodos de teste para o conteúdo de água e cinzas [27]

		Limites		Métodos de Teste
		Mínimo	Máximo	
Euro 5 Diesel	Teor de Água (mg/kg)	-	200	SR EN ISO 12937:01 / SR ISO 760-94
	Teor de Cinzas (mg/kg)	-	0,01	SR EN ISO 6245:03 / ASTM D 482-03

1.5 Famílias de Hidrocarbonetos e Propriedades Físicas do Gasóleo

Não é completamente compreendida a influência dos vários componentes dos gasóleos sobre o funcionamento do motor. No entanto, estes afectam directamente as propriedades físicas do gasóleo. Sabe-se que o fumo branco^{ix} aumenta com a redução do CN e da volatilidade [20]. Já o fumo preto ocorre devido à carência de oxigénio, que reage preferencialmente com o hidrogénio, não se dando a combustão dos átomos de carbono que são expelidos pelo tubo de escape [20].

A seguir, estão descritos algumas das influências dos vários componentes do gasóleo no funcionamento do motor.

1.5.1 Parafinas Lineares

Relembrando a definição do CN, que mede o tempo em que ocorre a ignição, e que é tanto maior quanto menor for esse período de tempo, ou seja, quanto mais fácil for a ignição. Portanto, o CN está relacionado com a AIT dos componentes do gasóleo, sendo que, quanto mais baixa esta for, mais fácil a ignição, ou seja, maior o CN.

A AIT varia nos diferentes tipos de classes de hidrocarbonetos, apresentando as *n*-Parafinas os menores valores de AIT, seguido das Olefinas, Naftenos, Parafinas Ramificadas e Aromáticos. Na *Figura 1.12* pode-se observar a relação entre as diferentes estruturas dos hidrocarbonetos e o CN, onde se verifica que são as parafinas lineares as que apresentam maiores valores de CN [5, 36].

Foi verificado, num estudo realizado [36], que as emissões orgânicas são reduzidas com o aumento do teor de *n*-parafinas, facto que se explica com o baixo AIT apresentado.



Figura 1.12 Ordem crescente do CN nos diferentes grupos de hidrocarbonetos existentes no gasóleo [5]

^{ix} Combustível não queimado juntamente com algumas gotas de água. Verifica-se quando o motor é ligado a temperaturas baixas

Sendo as *n*-parafinas os compostos que apresentam valores de CN mais elevados, são de grande importância na composição do gasóleo. Verifica-se ainda que *n*-parafinas com cadeias mais longas favorecem o CN (*Tabela 1.9*) e, seria de esperar que, quanto mais carbonos apresentassem, melhor seria para a combustão. No entanto, cadeias muito longas apresentam baixa volatilidade, dificultando a inicial vaporização de modo a misturar-se com o ar, o que provoca combustões incompletas aumentando assim o fumo preto emitido. Além disso, têm valores de *cloud point* altos, precipitando com facilidade a temperaturas mais baixas [5, 20, 21, 36].

A razão C/H deve ser a menor possível, pois quanto mais carbonos existirem nas cadeias, ou seja, quanto maior C/H, maior a quantidade de CO₂ formado a partir da combustão^x.

Tabela 1.9 Influência do número de carbonos de parafinas lineares no CN [5]

Nº Carbonos	Composto	CN
C7	n-Heptano	56
C8	n-Octano	64
C10	n-Decano	77
C12	n-Dodecano	88, 82
C14	n-Tetradecano	96
C16	n-Hexadecano	100
C18	n-Octadecano	103

Portanto, deve haver um compromisso entre o número de cetano pretendido e todas as implicações no tamanho das cadeias de *n*-parafinas.

1.5.2 Parafinas Ramificadas

Ao contrário das lineares, as parafinas ramificadas apresentam valores de CN baixos (*Figura 1.12*). A relação C/H é a mesma que nas parafinas lineares. Uma das vantagens que apresentam é a alta volatilidade, sendo a família de hidrocarbonetos mais volátil, o que facilita a vaporização do combustível e posterior combustão [29].

^x Na combustão de uma parafina (C_nH_{2n+2}), esta reage com o oxigénio (O₂) dando origem a água (H₂O) e dióxido de carbono (CO₂). Quando menor for o teor de carbono (C) existente, menor a formação de CO₂. Numa situação ideal, haveria a queima de apenas hidrogénio (H₂), formando unicamente água.

1.5.3 Naftenos

Os naftenos apresentam baixa volatilidade devido à elevada estabilidade térmica que apresentam, sendo que, à medida que a concentração dos naftenos aumenta nos gasóleos, as emissões de fumo preto aumentam.

Os naftenos possuem uma relação de C/H superior à das parafinas, o que implica na combustão um aumento na formação de CO₂. Em comparação com as parafinas lineares, apresentam um CN inferior mas, uma massa específica superior, o que tem efeito positivo no conteúdo energético [29, 36].

1.5.4 Olefinas

Apesar de serem a segunda família com maior contribuição para o CN (*Figura 1.12*), são fotoquimicamente mais activas que as parafinas, sendo limitado o seu teor nos gasóleos de modo a controlar a formação de gomas. No entanto, a remoção destas do combustível não garante uma ausência de olefinas de baixo peso molecular nas emissões, visto que foi verificado que estas também se formam devido a combustões incompletas de parafinas [30]. Apresentam uma relação C/H superior à das parafinas, e são muito voláteis.

1.5.5 Aromáticos

Os aromáticos, principalmente os PAHs, são compostos que apresentam baixa volatilidade devido a serem estabilizados por ressonância e razões de C/H muito elevadas, contribuindo negativamente nas emissões de partículas e fumo preto [20, 24, 29, 36]. Também apresentam grande massa específica, principalmente os PAHs, e a redução do seu teor no gasóleo é, pois um método de controlo desta propriedade. Baseado na informação disponível, verifica-se uma redução nas emissões de NO_x e de hidrocarbonetos a partir da redução do conteúdo de PAHs nos gasóleos [24, 25]. Um teor alto de aromáticos pode prejudicar a qualidade de ignição, ou seja, o CN do gasóleo, e, alguns apresentam características cancerígenas, sendo que uma combustão incompleta representa perigos à saúde pública [30, 35, 37].

Por outro lado, os aromáticos contribuem significativamente para o poder lubrificante do combustível, revelando-se peças importantes para o bom funcionamento do motor, na medida em que diminuem o seu desgaste mecânico [20].

O teor de poliaromáticos nos gasóleos é limitado pela norma EURO 5 (*Tabela 1.10*).

Tabela 1.10 Limites permitidos e Métodos de teste para o teor de poliaromáticos nos gasóleos [27]

		Limites		Métodos de Teste
		Mínimo	Máximo	
Euro 5 Diesel	Hidrocarbonetos			
	Poliaromáticos	-	11	SR EN 12916:06/ EN ISO
	% (m/m)			12916-00

1.5.6 Hetero-Compostos

Na constituição do crude podem-se encontrar vários tipos de hetero-compostos, sendo o enxofre o hetero-átomo mais abundante seguido do azoto [14, 23].

A preocupação maior é a remoção do hetero-átomo geralmente mais abundante, o enxofre, prejudicial ao ambiente e ao bom funcionamento do motor. No processo de combustão, o enxofre dá origem a SO_x (SO_2 e SO_3), que juntamente com a água (H_2O) na atmosfera originam o ácido sulfúrico (H_2SO_4) criando assim as chuvas ácidas. Além disso, os SO_x corroem os cilindros do motor, aumentam os depósitos de carbono e contaminam o catalisador responsável pela conversão das emissões afectando as quantidades emitidas de CO, hidrocarbonetos e NO_x [5, 10, 23, 24].

Quanto ao azoto, este produz na combustão NO_x (NO e o NO_2) que, ao reagir com o oxigénio do ar produz ozono, um sério poluente atmosférico e, juntamente com a água, dão origem ao ácido nítrico HNO_3 , originando as chuvas ácidas. Um dos métodos de controlo das emissões de NO_x é o uso de catalisadores que transformam o NO_x em N_2 e H_2O [5, 24].

1.6 Aditivos

O actual crescimento na procura de combustíveis, a progressiva escassez de petróleo de boa qualidade e as leis cada vez mais rígidas em relação às normas ambientais, forçam à procura de novos tipos de combustíveis ou a optimização dos já existentes [38].

A fim de melhorar o desempenho dos gasóleos, são-lhes incorporados aditivos em doses muito pequenas, normalmente em ppm, não tendo qualquer influência no seu volume. Esses aditivos actuam de forma a melhorar certas propriedades do gasóleo, como a massa específica, volatilidade, CN e características de baixa temperatura [25, 39].

Existem diversos aditivos que apresentam várias funcionalidades, podendo ser agrupados em quatro classes.

1.6.1 Desempenho do Motor

Estes aditivos servem para melhorar o funcionamento e eficiência do motor [10]. Podem ser utilizados para vários fins como:

1.6.1.1 Aumento do número de cetano (CN)

Utilizam-se aditivos reactivos que formam radicais livres melhorando a auto-ignição sendo o 2-etilhexilnitrato um dos mais comuns (*Figura 1.13*) [5, 10]. Este composto é termicamente instável degradando-se facilmente na câmara de combustão a altas temperaturas, resultando daí produtos que ajudam a iniciar a combustão [10].

Infelizmente, é observado um menor efeito destes aditivos nos combustíveis com menores números de cetano.

Tal como o 2-etilhexilnitrato, a maior parte destes aditivos contém azoto, havendo uma preocupação da formação de quantidades de NO_x adicionais [5].

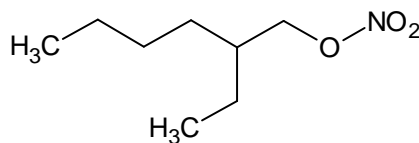


Figura 1.13 Fórmula estrutural de 2-etilhexilnitrato [10]

1.6.1.2 Limpeza dos Injectores

São utilizados detergentes de modo a evitar o depósito de resíduos de carbono nos injectores, obtendo assim uma boa dispersão do combustível (*Figuras 1.10 e 1.11*) [20]. Estes aditivos apresentam um grupo polar que se liga aos resíduos, e outro lado apolar que se dissolve no gasóleo, fazendo com que os resíduos se dissolvam juntamente com o aditivo [10, 20]. Os detergentes mais utilizados são aminas e amidas (*Figura 1.14*) em quantidades de 100 a 200 ppm [20].

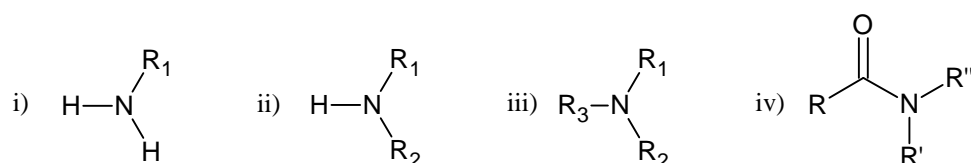


Figura 1.14 i) Amina primária; ii) Amina secundária; iii) Amina terciária; iv) Amida

1.6.1.3 Controlo da lubrificação:

Estes aditivos contêm um grupo polar que é atraído por superfícies metálicas formando uma camada fina entre duas superfícies prevenindo o desgaste das peças do motor [10]. Os químicos mais utilizados são os monoácidos (exemplo: HBr, HCl, HNO₃, HF), amidas (*Figura 1.14-iv*) e ésteres (*Figura 1.15*), sendo os monoácidos mais eficazes devido à sua elevada polaridade [10].

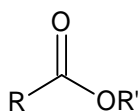


Figura 1.15 Fórmula geral dos ésteres

1.6.1.4 Inibidores da produção de fumo:

De modo a diminuir o fumo preto emitido são adicionados compostos organometálicos. Os efeitos são mais significativos em motores antigos em que a emissão de fumo preto é maior. No entanto, existe a preocupação da toxicidade destes compostos, implicando perigos para a saúde, daí que a sua utilização não é global [10].

1.6.2 Manuseamento do Combustível

1.6.2.1 Inibidores de formação de espuma

Ao ser bombeado para os motores dos veículos, o gasóleo tem tendência a formar espuma o que interfere com o enchimento do depósito e se torna um inconveniente para o utilizador que, além disso, pode também ser salpicado pelo combustível [10, 20]. Anti espumantes são adicionados ao gasóleo diminuindo este efeito, sendo usual a utilização de tensioactivos\surfactantes de silicone em concentrações de cerca de 10 ppm [10, 20].

1.6.2.2 Degelo

Devido ao conteúdo de água do gasóleo, pode-se dar a formação de cristais de gelo, o que é um problema, visto esses poderem entupir os filtros e tubos. Visando a prevenção da formação destes cristais pode-se adicionar álcoois ou glicóis que facilmente se dissolvem na água dando origem a compostos com temperaturas de congelamento inferiores da mesma [10].

1.6.2.3 Aditivos de Baixa Temperatura

Existem aditivos de modo a diminuir o *cloud point*, *pour point* ou melhorar a fluidez do gasóleo [10, 20].

Devido às baixas temperaturas, as parafinas precipitam formando-se cristais de cera responsáveis pelo entupimento dos filtros. No entanto, o funcionamento do motor não é afectado apenas pela existência dos cristais, mas sim pelas suas características, nomeadamente o tamanho e a forma [10]. A partir da lei de Stokes (*Equação 1.3*) verifica-se que a velocidade de deposição das partículas de cristais (V_t) é directamente proporcional ao raio da partícula (R), concluindo-se que, a fim de evitar a sedimentação, é essencial que os cristais tenham um tamanho pequeno [5, 20]. Estes aditivos podem ser, entre outros, poliamida e etileno vinil acetato, que interagem com os cristais diminuindo o efeito negativo destes pela mudança de tamanho, forma e grau de aglomeração [10, 20].

$$V_t = \frac{2g(\rho_p - \rho_f)}{9\eta} R^2$$

Equação 1.3 Equação de Stokes [40]

1.6.2.4 Condutividade

No processo de bombeamento do gasóleo, especialmente quando este passa por um filtro, gera-se uma pequena quantidade de electricidade estática, que normalmente é dispersa pelo próprio gasóleo. No entanto, esta facilidade de dispersão depende da condutividade do gasóleo. Quando essa condutividade é baixa, como acontece em gasóleos com baixo teor de enxofre, faz-se a sua acumulação, o que pode ocasionar uma descarga eléctrica e provocar incêndios. Estes aditivos melhoram a condutividade do gasóleo ajudando à dispersão da electricidade diminuindo o perigo [10].

1.6.3 Estabilidade do Combustível

A longo prazo pode ocorrer a degradação do gasóleo, formando-se sedimentos que se acumulam ao longo do tempo em que este é armazenado. A fim de contribuir para a estabilidade do combustível são acrescentados vários tipos de aditivos, que funcionam travando reacções em cadeia que possam ocorrer [5, 10]. Esses aditivos podem ser:

1.6.3.1 Antioxidantes

Fenóis e certas aminas como a fenilenodiamina (*Figura 1.16*) são adicionados em concentrações de 10 a 80 ppm de modo a travar possíveis reacções em cadeia que são iniciadas pela interacção entre o oxigénio existente no ar dissolvido no gasóleo e compostos reactivos deste [5, 10].

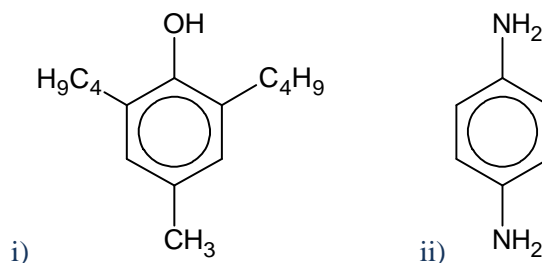


Figura 1.16 i) 2,6-Di-t-butil-4-metilfenol; ii) fenilenodiamina

1.6.3.2 Estabilizadores

Reacções ácido-base são também responsáveis pela instabilidade dos gasóleos. São utilizadas bases fortes como aminas (*Figura 1.17*) em concentrações de 50 a 150 ppm que reagem com os ácidos fracos existentes no gasóleo formando produtos que permanecem dissolvidos no combustível e não sofrem qualquer outra alteração [10].

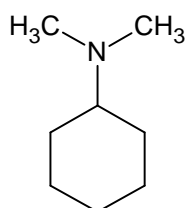


Figura 1.17 Exemplo de uma amina utilizada como estabilizador, *N-Dimetilciclohexilamina*

1.6.3.3 Desactivadores Metálicos

Vestígios metálicos no gasóleo agem como catalisadores de reacções de oxidação provocando instabilidade no combustível. Desactivadores metálicos retêm e neutralizam esses vestígios. São adicionados em quantidades de 1 a 15 ppm [5, 10].

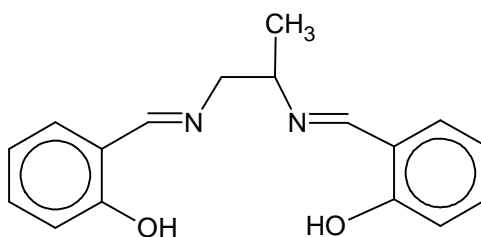


Figura 1.18 Exemplo de uma desactivador metálico, *N,N-disalicilideno-1,2-propanodiamina*

1.6.3.4 Dispersantes

Este tipo de aditivos não impede as reacções responsáveis pela instabilização do gasóleo. No entanto, dispersam as partículas formadas, prevenindo-as de aglomerar evitando assim o entupimento de filtros ou injectores.

1.6.4 Controle de Contaminantes

Microrganismos como fungos e bactérias podem facilmente contaminar um gasóleo quando exposto ao ar ou água, encontrando, na interface água-combustível, o local ideal para a sua sobrevivência. Isto porque o gasóleo apresenta as condições necessárias para vida destes microrganismos, visto que possui um teor de água e os nutrientes necessários à sua sobrevivência. Ao crescerem estes formam grandes colónias, começando a segregar bioprodutos ácidos suficientes que corroem o tanque e/ou grandes quantidades biomassa que entopem os filtros. São então utilizados biocidas em concentrações de 200 a 600 ppm, que preferencialmente apresentam a capacidade de dissolver-se na água e no combustível de modo a facilitar o ataque aos microrganismos [10, 25].

1.7 Combustíveis Alternativos

Em resposta aos problemas ambientais actuais e à progressiva escassez do petróleo, estão em curso vários estudos de possíveis combustíveis – combustíveis alternativos - que possam actuar como substitutos da gasolina e do gasóleo utilizados actualmente. A seguir apresenta-se uma breve descrição de algumas das mais importantes/prometedoras alternativas.

1.7.1 Biodiesel

Além de diminuir a emissão de CO₂ para a atmosfera tal como outros poluentes gasosos, o biodiesel, ao contrário do gasóleo, é uma fonte energética renovável, visto ser de origem vegetal. Trata-se de um tipo de combustível produzido a partir de óleos vegetais, gordura animal ou óleos usados de restaurantes [25, 41, 42]. Independentemente do recurso utilizado, o método de produção do biodiesel é o mesmo em que é adicionado um álcool, normalmente o metanol, ocorrendo a transesterificação^{xi} formando-se uma mistura de ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME) que são os constituintes do biodiesel (*Figura 1.19*). Como sub-produto de valor acrescentado é formada a glicerina que pode ser recuperada a partir de uma decantação [25]. O biodiesel pode ser utilizado nos motores a gasóleo no seu estado puro ou misturado com o gasóleo sendo os tipos de mistura mais comuns B2, B5 e B20^{xii} [41]. O uso do biodiesel nos gasóleos tradicionais reduz significativamente a quantidade emitida de PAH's e o risco para a saúde pública associada [43, 44].

Em 2009, foi imposto em Portugal que os gasóleos tradicionais sejam obrigados a conter na sua composição 10% (v/v) de biodiesel no ano corrente de 2010. No entanto, pela norma europeia EN 590, a incorporação máxima admissível é de 7% (v/v), e, enquanto este limite não mudar, será esta a percentagem usada [41, 45-48].

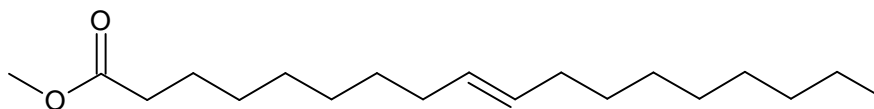


Figura 1.19 Exemplo de um FAME existente no biodiesel. *Ácido metil ester 9-octadecenóico* (C₁₉H₃₆O₂)

^{xi} Reacção mais comum na produção do biodiesel em que um éster e um álcool reagem formando um novo éster e álcool de menor tamanho

^{xii} B2, B5 e B20 correspondem a 2, 5 e 20% de biodiesel na mistura respectivamente

1.7.2 Electricidade

Existem inúmeros métodos de produção de electricidade, desde a queima de carvão até ao uso de células fotovoltaicas [49]. Os híbridos estão cada vez mais a fazer uso da electricidade como meio de combustível, utilizando motores de combustão e motores eléctricos que agem alternadamente ou em conjunto [42]. Os veículos eléctricos apresentam o potencial de serem os menos poluentes. Isto porque a eficiência dos motores eléctricos é enorme sendo mais eficiente todo o processo de queima do combustível para gerar electricidade usada no veículo, do que o uso desse combustível num motor de combustão interna. Para além disso, o motor eléctrico pode também actuar como um gerador absorvendo energia de modo a abrandar o veículo e armazenando-a em baterias para uso posterior. Num motor de combustão essa energia é dispersada na forma de calor pelos travões. No entanto, actualmente ainda é uma tecnologia bastante dispendiosa e com um alcance entre recargas de apenas 100 a 200km [49].

1.7.3 Hidrogénio

O hidrogénio, como energia alternativa, apresenta grandes expectativas futuras devido às suas enormes vantagens. Trata-se do elemento mais abundante no universo e a sua utilização como combustível não produz poluentes atmosféricos. É o que apresenta maior teor energético por unidade de massa devido a ser tão leve. Quando utilizado em motores de combustão interna, produz apenas pequenas quantidades de NO_x , enquanto que se for utilizado como células de combustível^{xiii}, há somente formação de água [41, 49-51]. Apesar desta abundância, o hidrogénio não se encontra como átomo isolado na natureza, estando ligado a outros átomos. No entanto, é possível obter hidrogénio puro, existindo para isso diferentes métodos como a separação da água em hidrogénio e oxigénio pela aplicação de uma corrente eléctrica. Ou seja, é necessário despendir energia para obter energia, sendo a obtida inferior à cedida. O uso do hidrogénio como energia também se revela inconveniente, pois necessita de grandes pressões no armazenamento visando manter o hidrogénio no seu estado líquido, carecendo de materiais reforçados [49].

^{xiii} Dispositivo que converte a energia química em energia eléctrica. Funciona convertendo o hidrogénio e oxigénio em água formando uma corrente eléctrica

1.7.4 Outros

Além destes três principais combustíveis alternativos existem ainda vários tipos de combustíveis tais como: o etanol (muito utilizado no Brasil) como substituto à gasolina que reduz as emissões gasosas; metanol; gás natural liquefeito; gás natural comprimido; propano [25, 41].

2 Técnicas de Análise

2.1 Análise das Propriedades Físicas

No presente trabalho foram efectuados uma análise química e medições de certas propriedades físicas para 11 amostras diferentes de gasóleos. As amostras encontram-se distribuídas em 3 gamas de qualidade: marca branca (B), normal (N) e Premium (P). Também esteve em estudo uma amostra de gasóleo utilizado para aquecimento.

As propriedades físicas estudadas estiveram dependentes da disponibilidade de equipamentos específicos para tal. Os parâmetros medidos foram: a massa específica, viscosidade cinemática, índice de cetano (IC) e o teor de água.

A massa específica e viscosidade cinemática foram medidas com o viscosímetro da Anton Paar SVM 3000 (*Figura 2.1*) com um ensaio por amostra no intervalo de temperaturas 15 a 65 °C. A medição da viscosidade cinemática a partir deste equipamento encontra-se de acordo com a norma ASTM D 7042 [52].



Figura 2.1 Medidor viscosidade cinemática SVM 3000, Anton Paar

Para o cálculo do IC foi utilizada a *Equação 1.2* que tem como parâmetros a massa específica à temperatura de 15°C medida pelo viscosímetro, e as temperaturas T_{10} , T_{50} , T_{90} .

De modo a obter as diferentes temperaturas foram realizadas destilações simples a todas as amostras, otimizando a experiência de modo a obter-se o mínimo de perdas de calor e de fugas do gasóleo. Para minimizar as fugas, foi utilizado um balão de fundo redondo feito à medida com um volume de 100 ml que possibilita a ligação directa ao condensador (*Figura 2.2-i*). Para as perdas de

calor, o balão foi envolvido com lã de rocha, um bom material isolante não inflamável. Foram destilados 50 ml de cada amostra do gasóleo tendo sido medidas as temperaturas em função do volume do destilado com um termopar *Fluke 54 II Thermometer*. O esquema da destilação realizada pode ser observado na *Figura 2.2-ii*. Foi realizado um ensaio por amostra.

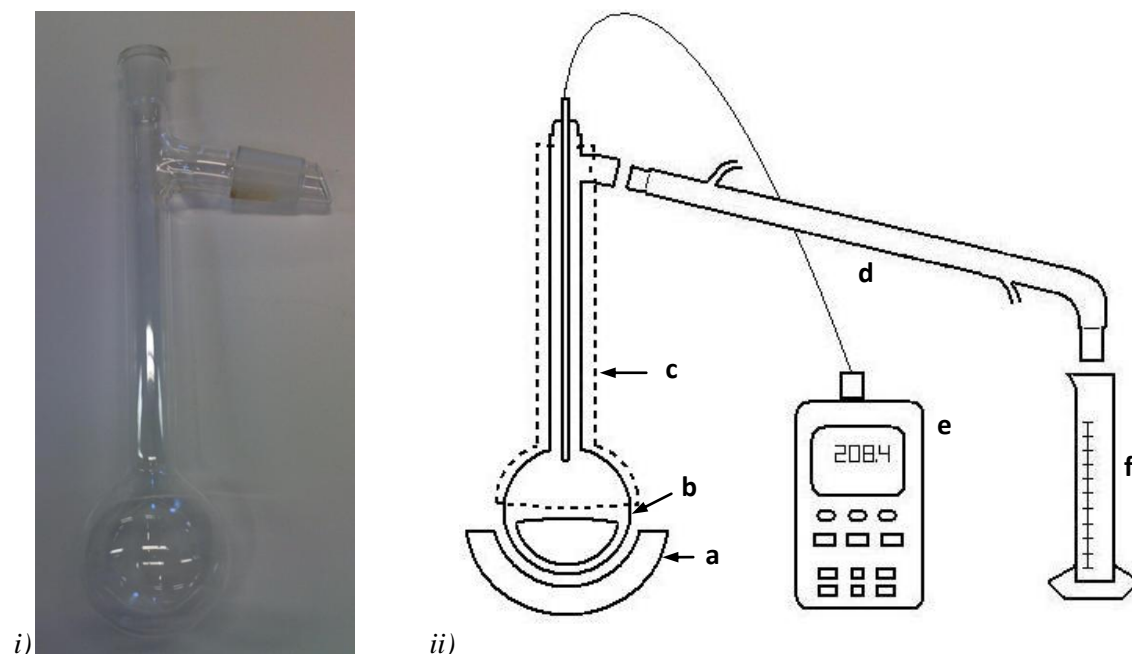


Figura 2.2 i) Balão de fundo redondo; ii) Esquema representativo da destilação efectuada – a) Manta de aquecimento; b) Balão de fundo redondo; c) Lã de rocha (revestimento); d) Condensador; e) Termopar; f) Proveta

Para a determinação do teor de água foi utilizado o titulador coulométrico 831 KF, Metrohm (*Figura 2.3*) que a partir da medição da carga eléctrica utilizada apresenta uma medida precisa para quantidades pequenas de água [53, 54]. A utilização deste aparelho segue as normas indicadas na *Tabela 1.8*.

O volume inserido de cada amostra foi de 0,1 ml de cada amostra, recorrendo-se à pesagem da seringa antes e depois da injeção. Foram realizados 5 ensaios por cada amostra.



Figura 2.3 Titulador coulométrico 831 KF, Metrohm

2.2 Análise da Composição Química

A análise da composição molecular dos gasóleos é referida muitas vezes como análise PIONA (parafinas, Iso-parafinas, olefinas, naftenos, aromáticos), ou PIANO, e tem sido cada vez mais motivo de interesse com o avanço nas técnicas de análise. Esta depende da temperatura de ebulição da amostra, e quanto maior esta for, mais difícil será a sua análise [14]. Tratando-se de gasóleos, com uma composição muito complexa e temperaturas de ebulição superiores a 250 °C (*Figura 1.1*) torna-se complicado agrupar os seus componentes nas diferentes classes [14, 55, 56]. O método analítico utilizado vai depender principalmente da informação solicitada e necessária sobre a composição da amostra. Hoje em dia existem diferentes técnicas na análise do gasóleo, apresentando cada uma vantagens e limitações, sendo até necessário, dependendo do grau de detalhe que se espera obter, a utilização de várias técnicas na caracterização [5]. Esses métodos de análise podem ser espectrometria de massa (MS), cromatografia supercrítica de fluidos (SFC), cromatografia gasosa (GC), cromatografia líquida (LC), espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR), e espectroscopia de infravermelhos (IR) [5, 14, 56, 57].

2.2.1 Métodos para a caracterização dos grupos estruturais:

Estes tipos de métodos fornecem informação das características estruturais das moléculas, ou seja, informação sobre os grupos CH₃, CH₂, etc. Esta análise estrutural, designada por *n-d-M*, baseia-se na medição de certas propriedades do *bulk* das moléculas, como o índice de refração (*n*), densidade (*d*) e massa molecular (*M*), permitindo o cálculo da percentagem de carbonos parafínicos, nafténicos, aromáticos, e o número médio de ciclos aromáticos e nafténicos existentes na amostra [14].

A partir de métodos de análise NMR, é possível obter informação detalhada sobre a estrutura das moléculas. Em misturas muito complexas, como o gasóleo, de modo a ser obtida informação com o mesmo detalhe, recorre-se à combinação de NMR com outros métodos [14].

2.2.2 Métodos para a caracterização do tipo de compostos

Aqui são utilizados métodos que diferenciam as diferentes famílias moleculares presentes na amostra, como parafinas, naftenos, aromáticos, etc [14].

A cromatografia gasosa (GC), além da sua relativa simplicidade, apresenta grande poder de separação e pode ser aplicada em diversos campos de investigação [58]. No entanto, por si só, é um método inadequado devido à sua baixa resolução para o grande número de compostos existente no gasóleo. A análise GC é limitada também pelo número de carbonos, visto que a quantidade de isómeros aumenta exponencialmente com o número de carbonos das moléculas. A partir de amostras com átomos de 9 ou mais carbonos, a GC torna-se limitada, sendo impossível a análise do gasóleo (C₈-C₂₈) por cromatografia gasosa [16-19].

Para a optimização da separação e identificação do maior número de constituintes em misturas complexas, os sistemas de cromatografia são aperfeiçoados. A utilização de colunas capilares por exemplo, permitem um grande aumento na capacidade de resolução [59].

A combinação da GC com outras técnicas de análise como a destilação simulada com detecção de ionização de chama (GC-SIMDIS), GC com detecção por emissão atómica, ou GC em combinação com MS (GC-MS), pode, por sua vez proporcionar grande selectividade e detectabilidade [14, 59].

A GC-SIMDIS é um método há muito estabelecido, mas a sensibilidade dos detectores atómicos modernos é superior à detecção de ionização de chama [14].

A GC-MS apresenta características da GC e MS, sendo um método fácil de utilizar, que apresenta grande capacidade de separação (possível devido à GC), e uma grande capacidade de caracterização e identificação a partir da MS [14, 18]. A partir da MS, é possível a obtenção do peso molecular, fórmula química, e a quantidade dos compostos existentes. A MS mais comum baseia-se no impacto de electrões ((EI) MS), que fragmenta as moléculas apresentando picos moleculares (para os iões principais) e fragmentados (grupos de átomos individuais com carga). No entanto, essa fragmentação é de difícil leitura em substâncias tão complexas como nos gasóleos devido à grande quantidade de componentes existentes e suas características semelhantes [14]. É preferível métodos não fragmentativos de MS ((NF)-MS), que apresentam apenas picos dos iões principais, diminuindo a complexidade dos resultados. Os iões gerados por este método apresentam baixa energia não sofrendo fragmentações de grande extensão. No entanto, é difícil evitar a fragmentação de hidrocarbonetos alifáticos ao contrário dos aromáticos que apresentam espectros apenas para os iões principais. Alguns tipos de (NF)-MS são a ionização de campo MS (FIMS), dessorção de campo MS (FDMS), ionização química MS (CIMS) e impacto de electrões de baixa voltagem MS (LVEI-MS) [14, 60].

2.2.3 Cromatografia Gasosa Bidimensional (GC×GC)

Como referido, a cromatografia gasosa apresenta várias limitações quando se trata da análise de misturas muito complexas. A partir da cromatografia gasosa multidimensional (MDGC) em que a amostra a analisar é submetida a dois ou mais passos cromatográficos é possível ultrapassar essas limitações. Este método baseia-se na utilização de colunas independentes entre si e com selectividades diferentes para a análise de uma amostra, em que cada dimensão está associada a um tipo específico de interacção entre o soluto e a fase estacionária. Por exemplo, a primeira dimensão apresenta uma coluna apolar e a segunda dimensão uma coluna polar, sendo por isso consideradas ortogonais (diferentes mecanismos de separação) [58, 61, 62].

Hoje em dia existem dois tipos de cromatografia multidimensional, do tipo *heart-cut*, e a cromatografia gasosa bidimensional compreensiva.

As vantagens principais da GC×GC são um aumento da capacidade de separação, aumento na sensibilidade, ou seja, na detecção do analito (elemento de interesse) e a geração de cromatogramas estruturados facilitando a identificação dos compostos [58, 63-65].

Em GC×GC do tipo *heart-cut*, uma ou algumas pequenas fracções do eluente (fase móvel) da primeira coluna são separados numa segunda coluna a partir de um método de separação diferente. Estas fracções podem ser transferidas directamente para a segunda coluna ou colectadas inicialmente por meio de temperaturas criogénicas.

Em GC×GC compreensivo, toda a amostra, e não apenas fracções, é sujeita à separação em duas colunas diferentes, sendo preservada a separação da primeira coluna quando realizada a separação na segunda coluna. Esta técnica tem-se mostrado favorável para a análise de misturas muito complexas, e a sua aplicação tem sido bastante alargada, observando-se a sua utilização na indústria petroquímica, alimentar, saúde e ciência forense [58, 66-71].

Em GC×GC compreensivo, geralmente, a primeira coluna é apolar, dando-se a separação a partir das temperaturas de ebulição. A segunda coluna é polar, separando a partir das interacções das moléculas com a fase estacionária. Assim, a partir da segunda dimensão é possível distinguir as diferentes famílias existentes, e com a primeira dimensão, os pesos moleculares [58, 69, 72].

Uma característica de grande importância neste tipo de cromatografia é a existência de um modulador, responsável por reter o eluente proveniente da primeira coluna e introduzi-lo na segunda coluna [58, 64]. Na *Figura 2.4* encontra-se representado um sistema GC×GC compreensivo.

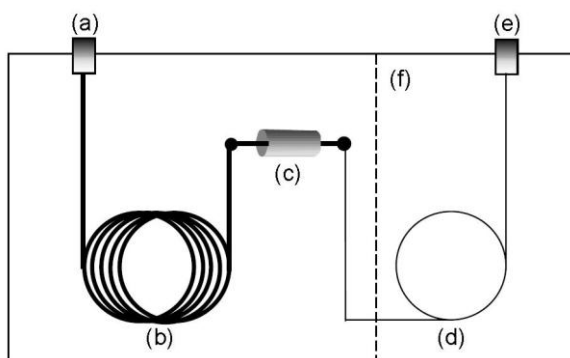


Figura 2.4 Esquema representativo da cromatografia gasosa bidimensional compreensiva. (a) Injetor; (b) Coluna da primeira dimensão; (c) Modulador; (d) Coluna da primeira dimensão; (e) Detector; (f) forno secundário (opcional) [58]

Inicialmente é injectada uma amostra no sistema, que passa pela primeira coluna (1ª dimensão) realizando a separação, equivalente a uma GC normal. A seguir, uma fracção da amostra proveniente da primeira coluna é aprisionada e focada (compressão da banda cromatográfica) pelo modulador num determinado período de tempo, que posteriormente a injecta para a segunda coluna (2ª dimensão). Enquanto a separação na segunda coluna decorre, e a fracção chega ao detector para análise, o modulador capta uma nova fracção proveniente da primeira coluna e o processo repete-se novamente. De notar que a separação na segunda dimensão dá-se muito rápido, sendo a coluna de menor comprimento. Isto porque a separação na segunda dimensão deve ser concluída antes do modulador injectar a próxima fracção de modo a ser preservada a separação da primeira dimensão.

É possível observar a importância do modulador na *Figura 2.5*, onde se compara a separação com e sem a presença de uma interface entre as duas dimensões. Observa-se então que sem o modulador, pode ocorrer a recombinação, na segunda dimensão, dos analitos separados na primeira coluna (*Figura 2.5-i.B*). Além disso, a ordem de eluição, resultado da separação na primeira dimensão, pode alterar ao longo da segunda dimensão (*Figura 2.5-i.C*) [16, 58, 73].

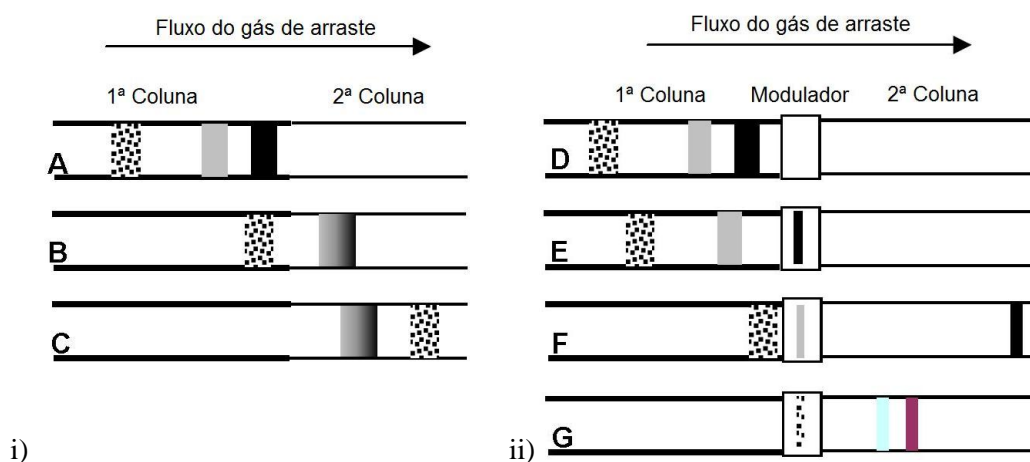


Figura 2.5 Comparação de sistemas idênticos GC×GC em que i) não apresenta interface entre as duas dimensões e ii) possui um modulador [58]

Com a adição do modulador (*Figura 2.5-ii*), a passagem da amostra na segunda dimensão é controlada, sendo injectada apenas pequenas fracções preservando assim a separação efectuada na primeira coluna. Na *Figura 2.5-ii.E* observa-se que a banda cromatográfica negra é comprimida e aprisionada para depois ser injectada na segunda coluna ao mesmo tempo que a banda cromatográfica cinza é aprisionada (*Figura 2.5-ii.F*). Depois da banda a negro sair da segunda coluna, é injectada a banda cinzenta, separando-se em duas enquanto a banda aos pontos é focada pelo modulador (*Figura 2.5-ii.G*). O processo é repetido ao longo da eluição [58].

Apesar da grande diversidade de moduladores existentes, estes podem ser agrupados em dois tipos: moduladores à base de válvulas e moduladores térmicos. Os primeiros são tecnologicamente mais simples e baratos. No entanto, apesar dos avanços prometedores, os moduladores à base de válvulas encontram-se ainda limitados a temperaturas relativamente baixas e são ineficazes na eluição da amostra completa nas duas colunas, e até recentemente, não eram totalmente reconhecidos como GC×GC do tipo compreensiva. Os moduladores térmicos, por outro lado, permitem a eluição completa da amostra pelas duas colunas. São operados a partir de gradientes térmicos e dividem-se em moduladores de aquecimento e criogénicos em que se aplica um aumento e diminuição de temperatura, respectivamente. Nos de aquecimento, o aprisionamento é realizado com um filme espesso, onde as moléculas são adsorvidas, sendo depois libertadas com um aumento localizado de temperatura. As temperaturas utilizadas para a modulação devem ser cerca de 100°C superior às utilizadas na primeira coluna. Nos moduladores criogénicos, são utilizadas baixas temperaturas para travar e focar as bandas cromatográficas, e, rapidamente lançá-las para a segunda coluna com um aumento de temperatura. Essas baixas temperaturas podem ser atingidas com recurso ao uso abundante de CO₂ ou hidrogénio, os dois em estado líquido, o que acarreta elevados custos de funcionamento. A utilização de temperaturas criogénicas é mais adequada para análise de compostos com temperaturas de ebulição elevadas evitando-se assim o sobreaquecimento do equipamento [16, 58, 62, 64, 73-77].

Como já referido, a separação na segunda coluna dá-se muito rapidamente, o que resulta em picos com larguras de 100-600ms dependendo do modulador, dimensões da segunda coluna e do fluxo do gás de arraste. Para picos com larguras tão baixas, torna-se necessários detectores com capacidade suficiente para a análise das bandas cromatográficas. A utilização de detectores de captura electrónica (μ ECD – *Microcell Electron Capture Detector*) e FID permitem reconhecimento dos picos, no entanto, não fornecem informação estrutural. Assim, é necessário a utilização de um sistema MS para a identificação dos picos, sendo que, até à data, apenas o detector TOF MS é adequado para uma boa identificação [58, 64, 67-69, 71, 75, 78].

A representação das múltiplas fracções provenientes da segunda coluna é baseada no período de modulação onde os dados tempo/resposta são convertidos numa matriz para posterior

representação gráfica (Figura 2.6). O cromatograma GC×GC obtido pode ser exibido na forma de diagrama de contorno (Figura 2.6) ou tridimensionalmente com o eixo do X a representar a separação da primeira coluna, o eixo do Y a separação na segunda coluna e o eixo Z a intensidade de cada pico (Figura 2.6 e 2.7) [16, 68-70, 73, 75, 79-81].

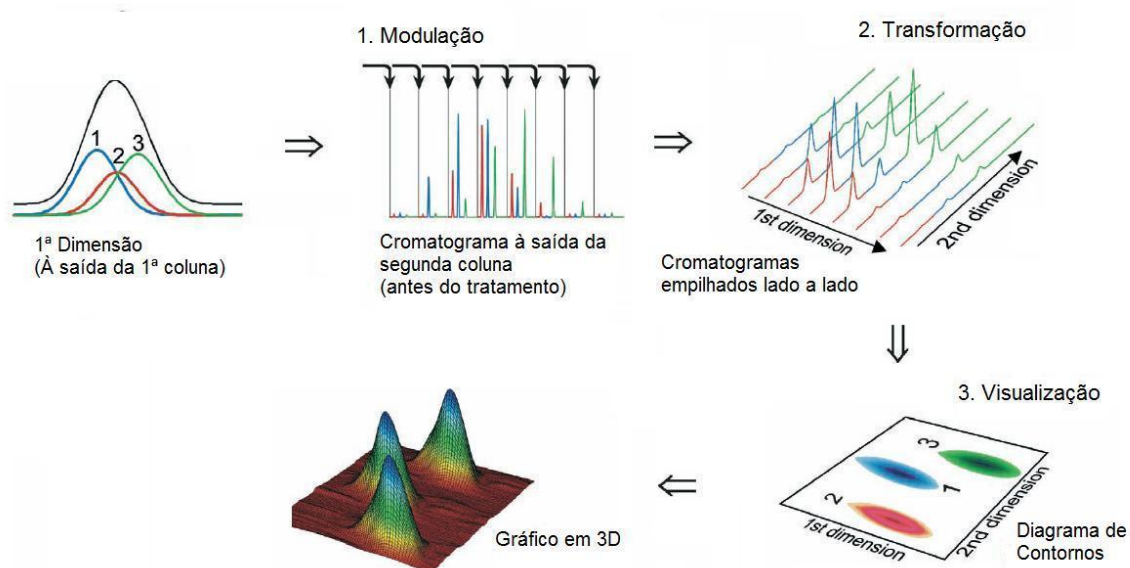


Figura 2.6 Formação e visualização de um cromatograma GC×GC [69]

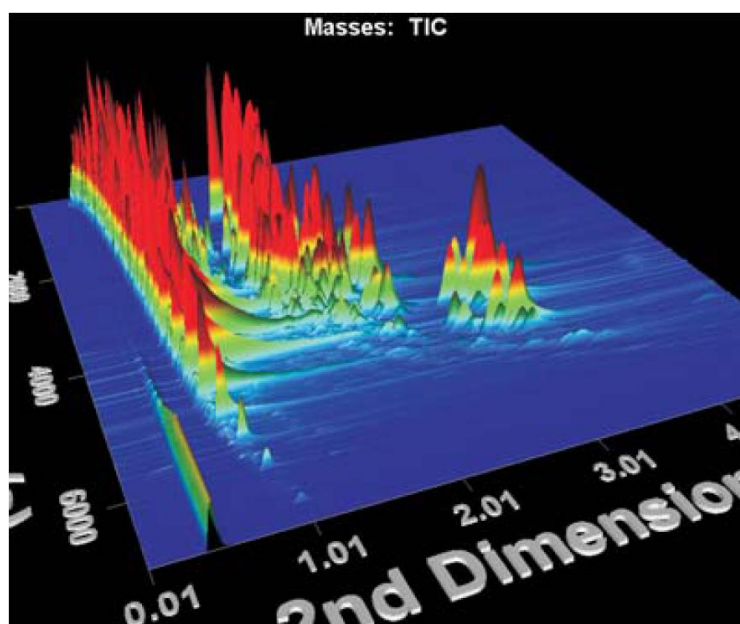


Figura 2.7 Cromatograma TIC (total ion current) de uma amostra de gásóleo antes da remoção de enxofre [82]

No presente trabalho foi realizado a cromatografia compreensiva bidimensional GC×GC utilizando o equipamento Leco Pegasus 4D GC×GC – TOFMS (Leco Corp., St. Joseph, MI, EUA), constituído por um cromatógrafo Agilent 7890A, com um modulador criogénico de duplo jacto e um forno secundário. O detector utilizado foi o tempo de voo/espectrómetro de massa (TOF-MS) de alta velocidade. Para a primeira dimensão foi utilizada a coluna 24133-U Petrocol™ DH 50.2 (polidimetilsiloxano, 50m × 0,2mm I.D., 0,5µm espessura do filme, Sigma-Aldrich Quimica, Sintra, Portugal) e para a segunda dimensão a 25025-U SUPELCOWAX™ 10 (polietilenoglicol, 2m × 0,1mm I.D., 0,1µm espessura do filme, Sigma-Aldrich Quimica, Sintra, Portugal) [82].

Para cada amostra foram efectuados três ensaios. A injeção foi de 0,01 µl em modo split (1:200). Foi utilizado um fluxo constante de hélio a 1,0mL/min como gás de arraste. A programação para o forno principal foi de 40°C durante 5 minutos, seguido de um aumento de temperatura de 5°C/min até 255°C, sendo depois mantida durante 10 minutos. Para o forno secundário, a temperatura inicial foi de 45°C, que se manteve durante 5 minutos, aumentando depois em 5°C/min até 260°C, que foi mantido durante 10min. O ciclo de modulação foi de 5s (0,6s de pulso de aquecimento) e o modulador foi mantido 20°C acima da temperatura do forno principal. O TOF MS foi operado a 100 Hz. Os espectros de massa foram obtidos por ionização a partir de impacto electrónico, com uma energia da fonte iónica de 70 eV na gama de m/z 35 a 550 e uma voltagem de 1670 V.

O processamento TIC (*total ion current*) foi realizado pelo software ChromaTOF (Leco Corp., St Joseph, MI, EUA) com um sinal/ruído de 100. A partir do diagrama de contornos foi possível verificar a qualidade da separação (*Figura 3.6-i*).

Inicialmente, o software efectuou uma classificação automática dos picos a partir das bases de dados Wiley 275 e Mainlib. No entanto, verificou-se que grande parte da identificação molecular estava incorrecta sendo necessário realizar uma identificação manual dos dados. Para isso, teve-se em conta os tempos de retenção^{xiv} [1] da primeira e segunda coluna, Tr1 e Tr2, respectivamente, e as propriedades físicas moleculares. Para a análise, foram inicialmente agrupados todos os dados, e a partir de valores de similaridade^{xv} superiores a 850, número de vezes que a molécula foi identificada nos respectivos tempos de retenção, temperaturas de ebulição e polaridade molecular foram construídas as *Tabela 3.1-3.3*. Como diferentes aromáticos encontram-se misturados e dispersos em altos intervalos de Tr2 devido à alta polaridade, foram agrupados assumindo $\Delta Tr2$ específicos consoante a sua classe (*Tabela 3.3*). Nestes valores elevados de Tr2

^{xiv} Tempo de retenção (Tr) – Tempo decorrido entre a injeção até ser feita metade da eluição, ou o valor máximo do pico do analito em questão. Em teoria, os tempos de retenção são iguais para a mesma molécula nas diferentes amostras visto que as condições programadas são as mesmas.

^{xv} Similaridade - Parâmetro do software que indica a proximidade entre o espectro de massa obtido com o existente na base de dados. Dá o nível de incerteza da identificação molecular.

não se verifica a existência de parafinas, olefinas ou naftenos. Podem, no entanto conter hetero-compostos, que por impossibilidade de identificação com um nível razoável de certeza e da quantidade presente ser muito pequena, foram desprezados nestas gamas de Tr2.

Assim, com a informação nas *Tabelas 3.1 e 3.3* procedeu-se à identificação dos picos a partir dos tempos de retenção. De notar que a identificação de certas famílias acaba por ser de enorme complexidade devido ao elevado número de isómeros possíveis afectando os tempos de retenção. A solução encontrada foi de realizar inicialmente a identificação dos picos com Tr's exactamente iguais aos da *Tabela 3.1*. A seguir, utilizou-se intervalos dos tempos de retenção, $\Delta\text{Tr}'\text{s}$, começando por valores baixos, e aumentando progressivamente até chegar a um limite definido. Para o Tr1 a variação máxima foi de ± 15 e Tr2 de $\pm 0,05$.

Porém, uma quantidade significativa não foi identificada, sendo que para isso assumiu-se, tendo em conta o Tr2, que os Tr1 dos picos desconhecidos que se encontravam entre os Tr1 das *n*-parafinas com número de carbonos C_n e C_{n+1} foram assumidos como sendo parafinas ramificadas com número de carbonos C_{n+1} [36]. Nos casos em que o Tr2 é demasiado elevado para serem parafinas ramificadas, foram assumidos como olefinas, naftenos ou mesmo hetero-compostos tendo sempre em conta os valores dos tempos de retenção.

A identificação pelo software de ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME), provenientes da adição do biodiesel de acordo com a legislação [45], foi assumida como correcta visto apresentarem valores de similaridade bastante elevados (>900) e tempos de retenção diferentes dos observados nas restantes famílias moleculares.

Adicionalmente foram identificados siloxanos, moléculas provenientes da degradação das próprias colunas. Estes foram imediatamente identificados e eliminados visto possuírem os Tr2 mais baixos de todos (*Figura 3.6*).

Após a identificação, o teor das diferentes famílias foi estimado com base nos valores da área das moléculas individuais dados pelo software.

3 Análise e Discussão dos Resultados Experimentais

3.1 Massa Específica

A partir da experiência realizada, verificou-se que à exceção de “B2” e “N3”, todas as amostras encontram-se dentro dos limites máximo e mínimo de massa específica à temperatura de 15°C impostos pela norma europeia EURO 5 referente a veículos ligeiros de passageiros e comerciais (*Figura 3.1*). Os dois valores mais altos, mas ainda dentro dos limites, pertencem à classe de gasóleos Premium, P1 e P2, sendo os que, potencialmente apresentam maior conteúdo energético por volume. O gasóleo de aquecimento (Aq), por sua vez, apresenta um valor de massa específica bastante elevado, que pode ser explicado pelo alto teor de aromáticos existente (*Figura 3.7 e Tabela 3.4*). No entanto, não lhe é aplicável a norma EURO 5.

Todos os valores de massa específica obtidos podem ser observados no *Anexo A, Tabela A.1*.

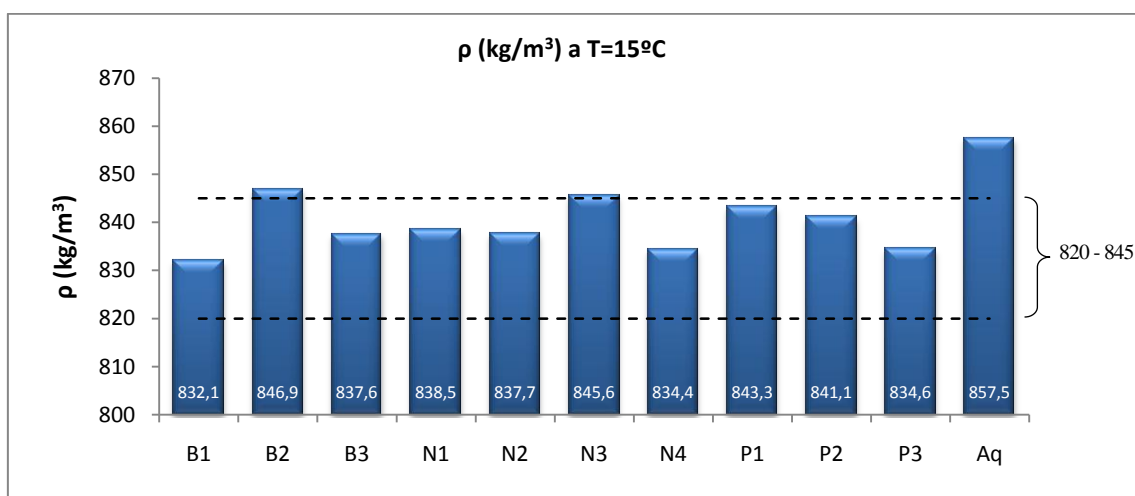


Figura 3.1 Valores de massa específica a 15°C e representação dos limites superior e inferior de acordo com a norma EURO 5

3.2 Viscosidade cinemática

Para a viscosidade cinemática, todas as amostras estudadas de gasóleo apresentaram valores dentro do limite imposto pela norma como é possível observar na *Figura 3.2*.

Foi também observado o comportamento da viscosidade cinemática para variações de temperatura, sendo que quanto menor for, melhor a qualidade do combustível, sendo mais apto a

variações do clima. Para tal, utilizou-se como critério de discussão a média da variação de viscosidade cinemática das amostras - excluindo o gasóleo de aquecimento - no intervalo de 15 a 65°C. Assim, observou-se que o $\Delta(\mu/\rho)$ das amostras “B2”, “N1”, “N3” e gasóleo de aquecimento encontram-se acima da média (*Figura 3.3*), mostrando ser os combustíveis mais sensíveis a mudanças de temperatura e que oferecem menos condições para o bom funcionamento do motor neste aspecto. Por outro lado, o “B1” e “N4” são os que melhor se comportam com a variação de T. Na classe dos Premium, todos apresentam um $\Delta(\mu/\rho)$ abaixo da média, sendo esta a classe de gasóleos com melhor resultado na generalidade.

Todos os valores de viscosidade cinemática obtidos podem ser observados no *Anexo A-Tabela A.1*. As equações polinomiais obtidas para o cálculo da μ/ρ em T=40°C encontram-se no *Anexo A-Tabela A.3*.

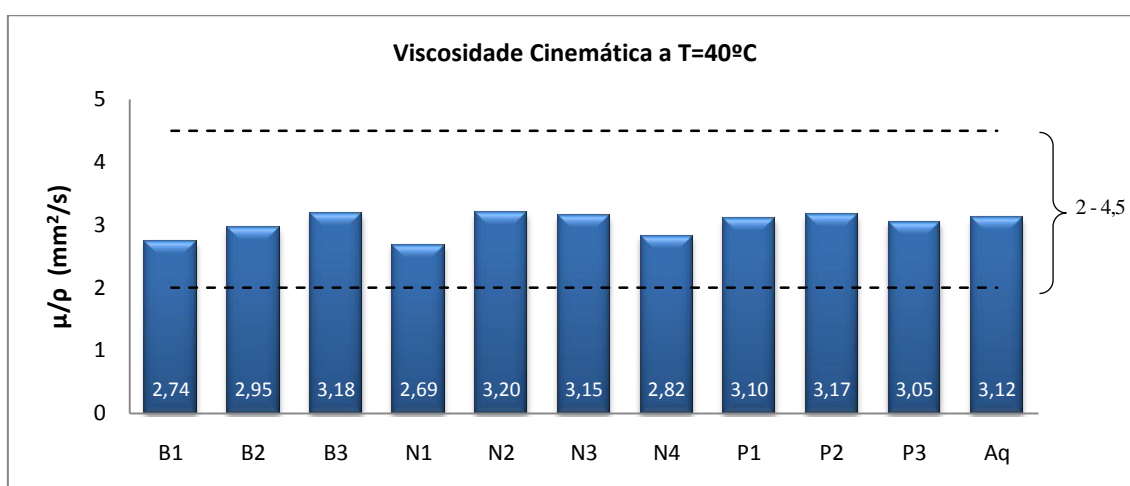


Figura 3.2 Valores de viscosidade cinemática a 40°C e representação dos limites superior e inferior de acordo com a norma EURO 5

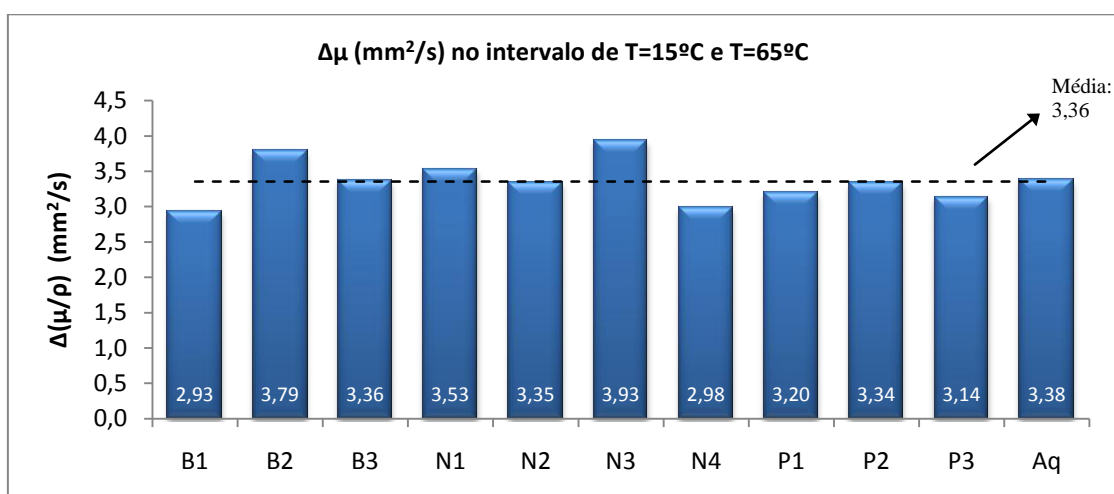


Figura 3.3 Variação da viscosidade cinemática no intervalo de temperatura de 15 a 65°C e representação da variação média das amostras

3.3 Índice de Cetano

No *Anexo B, Figuras B.1-B.10* observa-se a temperatura em função do volume do destilado para todas as amostras e respectivo polinómio utilizado para o cálculo dos parâmetros T_{10} , T_{50} e T_{90} tendo em conta as fugas de gasóleo existentes.

No caso da amostra “P1”, os parâmetros T_{10} , T_{50} e T_{90} foram obtidos a partir da leitura directa das temperaturas na destilação, não considerando as perdas, visto o método experimental ter sofrido alterações, não tendo sido possível a realização de uma nova destilação a esta amostra devido a uma quantidade restante insuficiente da amostra. Na *Tabela B.1, Anexo B* encontram-se todos os parâmetros utilizados no cálculo do IC.

Na *Figura 3.4* observam-se os valores do CI calculado pela *Equação 1.2* para cada amostra verificando-se que todas se encontram dentro da norma com um CI superior a 46, com excepção das amostras “B1”, “P1” e “P2” com $CI=45.46$, 45.51 e 44.37 , respectivamente. Os gasóleos do tipo “P” aparentam ter os valores mais baixos de CI, o que pode ser explicado pela menor percentagem de moléculas de elevada massa molecular (número de carbonos $\sum(C17-C22)$) como se pode verificar nas *Tabelas 3.8-3.9*. O mesmo se verifica com a amostra “B1”.

De notar que os efeitos resultantes dos aditivos não se fazem sentir na determinação do CI, sendo que, de modo a obter informações conclusivas acerca de qual apresenta uma maior facilidade na ignição, teria sido necessário a determinação do CN. Assim, a partir do CI é apenas possível observar a facilidade de ignição do gasóleo sem a adição de qualquer tipo de aditivo, o que depende essencialmente da qualidade do crude extraído. Ou seja, presumindo que são adicionados aditivos nos gasóleos do tipo Premium para aumento do CN, o CI não reflecte esse tratamento adicional.

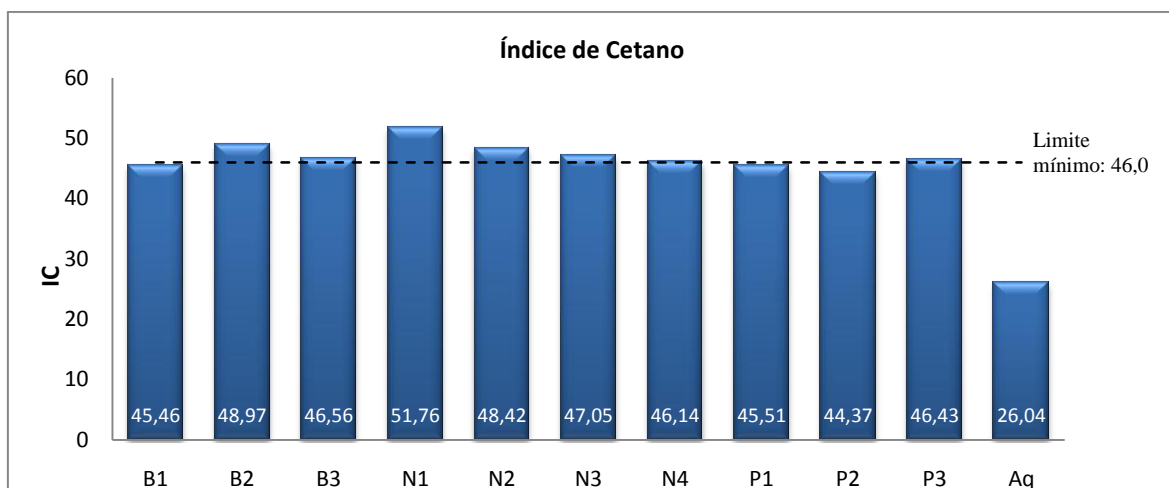


Figura 3.4 Índice de Cetano das diferentes amostras e representação do valor mínimo de acordo com a norma EURO 5 e a média

3.4 Teor de Água

Como é possível observar na Figura 3.5 todas as amostras testadas pelo método do Karl Fischer, apresentam-se de acordo com a norma EURO 5, com um teor de água abaixo dos 200 ppm.

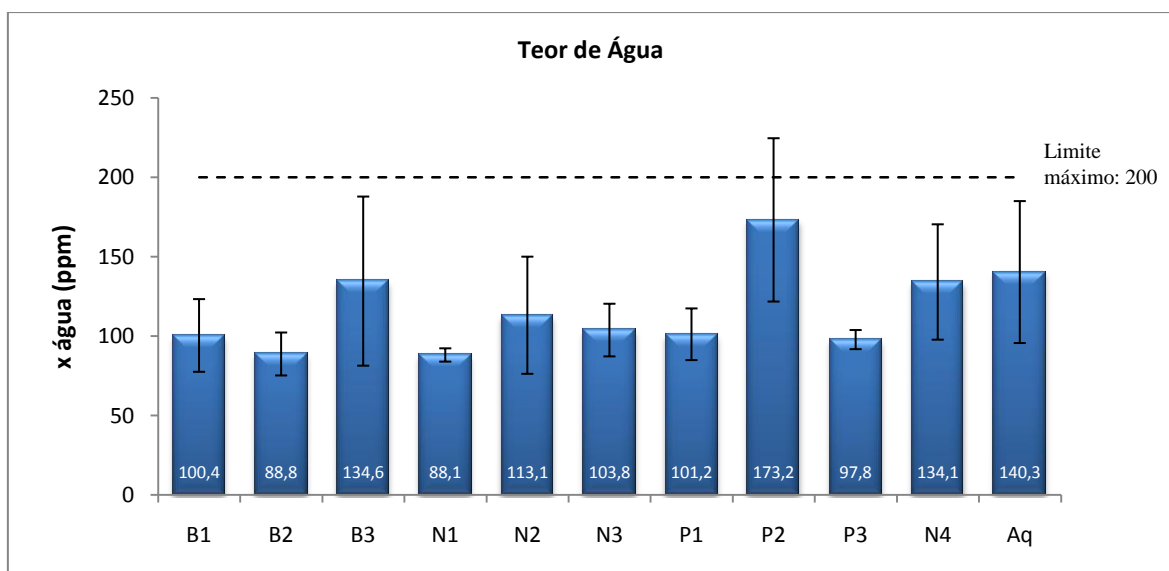


Figura 3.5 Teor de Água das diferentes amostras e representação do limite acordo com a norma EURO 5

3.5 Análise GCxGC/TOF MS

Na *Figura 3.6* observa-se como exemplo um cromatograma GCxGC/TOF MS obtido em 2D e 3D onde estão representados^{xvi} em i) os locais onde predominam as diferentes famílias de hidrocarbonetos [83]. A identificação das estruturas moleculares dos aromáticos encontra-se na *Tabela 3.2*. Verifica-se então que a separação foi bem sucedida tendo sido possível observar a separação de mais de 1000 picos por cada ensaio realizado.

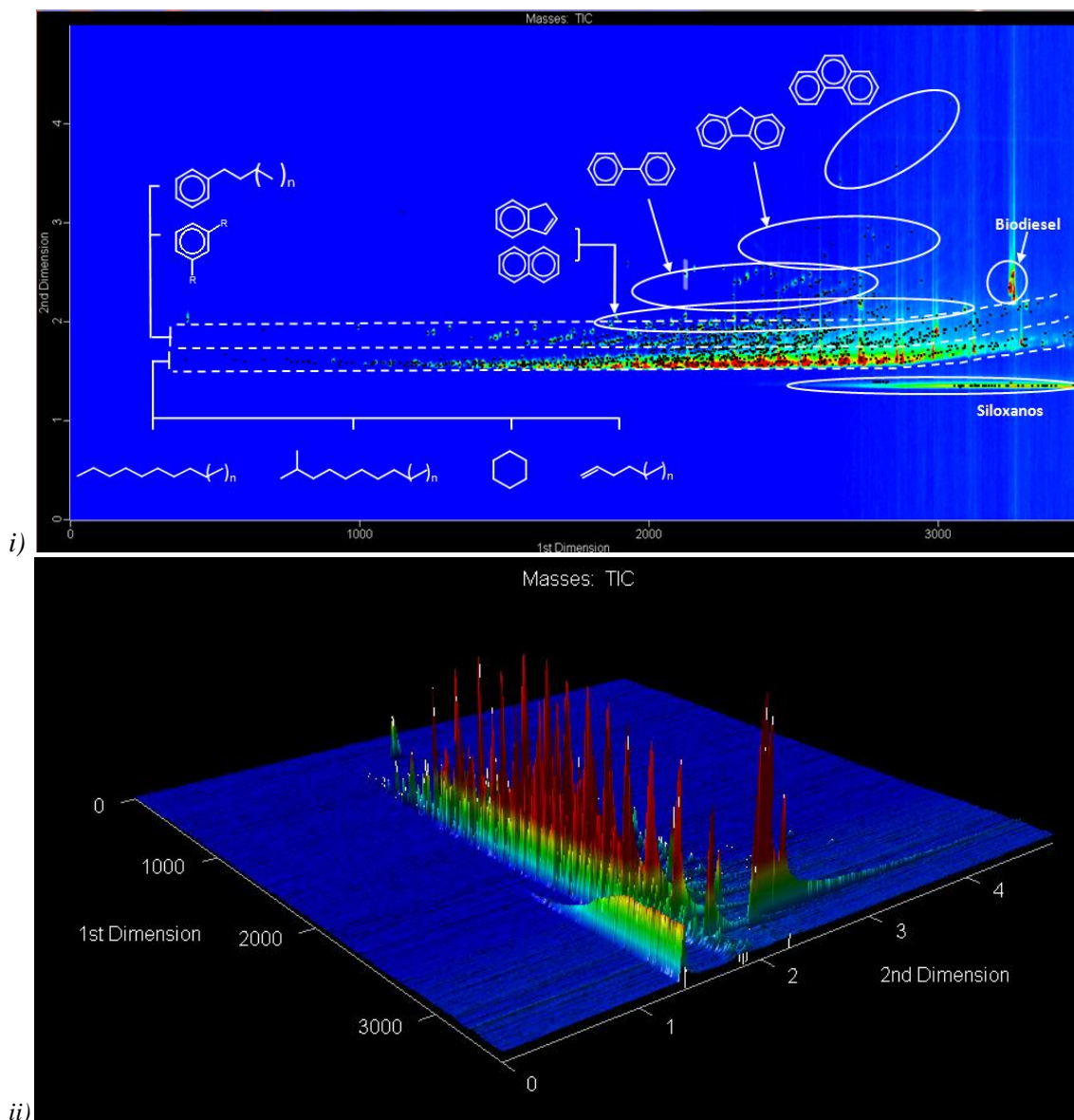


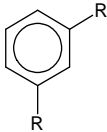
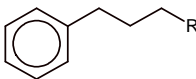
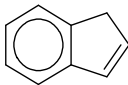
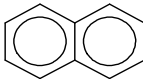
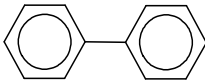
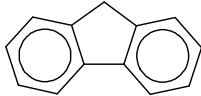
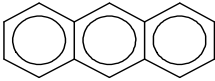
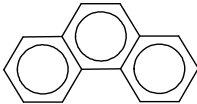
Figura 3.6 Cromatograma GCxGC/TOF MS obtido para a amostra N1, 1º Ensaio. i) Diagrama de contorno; ii) Representação em 3D. Para mais fácil visualização da localização das famílias moleculares foi utilizada a *Tabela C.1-Anexo C* [83]

^{xvi} A representação das famílias mostra os locais onde estas se encontram predominantemente. Isto não significa a existência exclusiva das famílias representadas naquele local no diagrama de contorno

Tabela 3.1 Tempos de retenção das diferentes famílias moleculares com o programa utilizado

	Parafinas Lineares		Parafinas Ramificadas				Olefinas		Naftenos		Aromáticos			
			Todas		Isoparafinas						Aromáticos Ramificados		AlquilBenzenos (sem duplas e ciclos)	
NC	Tr,1 (s)	Tr,2 (s)	Tr,1 (s)	Tr,2 (s)	Tr,1 (s)	Tr,2 (s)	Tr,1 (s)	Tr,2 (s)	Tr,1 (s)	Tr,2 (s)	Tr,1 (s)	Tr,2 (s)	Tr,1 (s)	Tr,2 (s)
2														
3														
4														
5	430	1,62	400	1,62	400	1,62	455	1,64						
6	605	1,61	540	1,61	540	1,61			750	1,62	725	1,94		1,84
7	845	1,59	785	1,59					935	1,60				1,82
8	1105	1,58	935	1,57	1015	1,57			1180	1,58	1240	1,86		1,81
9	1345	1,56	1170	1,55			1450	1,58	1485	1,6			1420	1,79
10	1565	1,55	1425	1,54	1490	1,54			1680	1,61	1685	1,79	1595	1,76
11	1770	1,55	1700	1,53	1700	1,53			1860	1,61	1750	1,75	1810	1,76
12	1960	1,55	1890	1,53	1895	1,53			2075	1,62	2070	1,79	1950	1,71
13	2130	1,55	2055	1,54					2275	1,63			2235	1,74
14	2295	1,56	2220						2365	1,62	2400	1,77	2395	1,77
15	2450	1,59	2375										2550	1,74
16	2590	1,59	2515										2695	1,76
17	2725	1,61	2650										2830	1,76
18	2855	1,63	2780	1,54									2960	1,81
19	2980	1,65	2905											
20	3120	1,70	3045											
21	3285		3100											
22														

Tabela 3.2 Intervalo do tempo de retenção na segunda dimensão para os diferentes aromáticos

Classe de Aromáticos	Nome	Estrutura Molecular	$\Delta Tr,2$ (s)
Monoaromáticos	Aromáticos Ramificados		[1,70 ; 2,10]
	Alquilbenzenos		
Di-Aromáticos	Indenos		[2,11 ; 2,90]
	Naftalenos		
	Di-Fenil		
	Fluorenos		
Tri-Aromáticos	Antraceno		[2,91; 4,71]
	Fenantreno		

3.5.1 Famílias de Hidrocarbonetos

Pela *Figura 3.7* e *Tabelas 3.3-3.4* é possível observar que os grupos predominantes em todas as amostras de gasóleo são as parafinas lineares, naftenos e aromáticos. O restante da composição encontra-se mais ou menos dividido em parafinas ramificadas, olefinas e biodiesel. No *Anexo C, Figuras C1-C7* pode ser observada a mesma informação, onde se encontra representada uma família de hidrocarbonetos por cada figura para mais fácil visualização.

A quantidade de hetero-compostos existentes é bastante baixa sendo justificada pela legislação cada vez mais rígida para a presença deste tipo de compostos.

Analisando o teor de *n*-parafinas, observa-se uma grande disparidade nas amostras analisadas, quer nas diferentes marcas como nas diferentes qualidades do gasóleo. Destaque para o alto teor apresentado pela amostra “N1”, e por outro lado, o valor baixo da “P1”. O gasóleo de aquecimento apresenta um dos mais elevados teores de *n*-parafinas.

Nos naftenos destaca-se o gasóleo de aquecimento (Aq) com o teor mais baixo. As três amostras de marca branca (B) apresentam teores semelhantes, com uma média de 24,37% (mol/mol) (*Tabela 3.5*). É nos gasóleos normais (N) onde se encontram maiores diferenças entre as amostras, observando-se o máximo em “N3” e o segundo valor mais baixo “N1” com um teor de 28,71 e 17,84 respectivamente.

No caso dos aromáticos, o gasóleo de aquecimento é o que apresenta maior percentagem. Apesar da disparidade observada, nota-se algumas semelhanças dentro das classes, sendo os gasóleos “B1” e “B2” bastante próximos, tal como os “N2” e “N3”, e os “P1” e “P2”. Pela média, verifica-se que os de marca branca são os que contém um maior teor. A média entre os “N” e os “P” é próxima, sendo este último superior.

Nas parafinas ramificadas, mais uma vez se verifica valores dispersos com as amostras “N4” e “Aq” a apresentarem as percentagens mais elevadas. No entanto, os gasóleos do tipo “P” afiguram possuir teores idênticos. Na média, são os de marca branca com o teor mais baixo de parafinas ramificadas, e os “N” e “P” apresentam, mais uma vez, uma média bastante próxima.

As olefinas, aparentam ser o grupo onde existem mais semelhanças nas três classes de gasóleos. Os gasóleos “B” e os “N” apresentam médias muito semelhantes, e os gasóleos “P” são os que exibem o teor mais elevado.

Nos hetero-compostos, verifica-se que o “B1” é o que apresenta teores mais elevados seguido do “P1”. Na média, os gasóleos “B” são os que exibem maior percentagem deste grupo.

O biodiesel, nas diferentes classes ronda os 2-4% (mol/mol) (*Tabela 3.4*), não existindo muita disparidade entre eles. No entanto, pela *Figura 3.10* observa-se que todas as amostras se encontram dentro dos limites impostos pela *Norma Europeia EN 590:2010* [45-48].

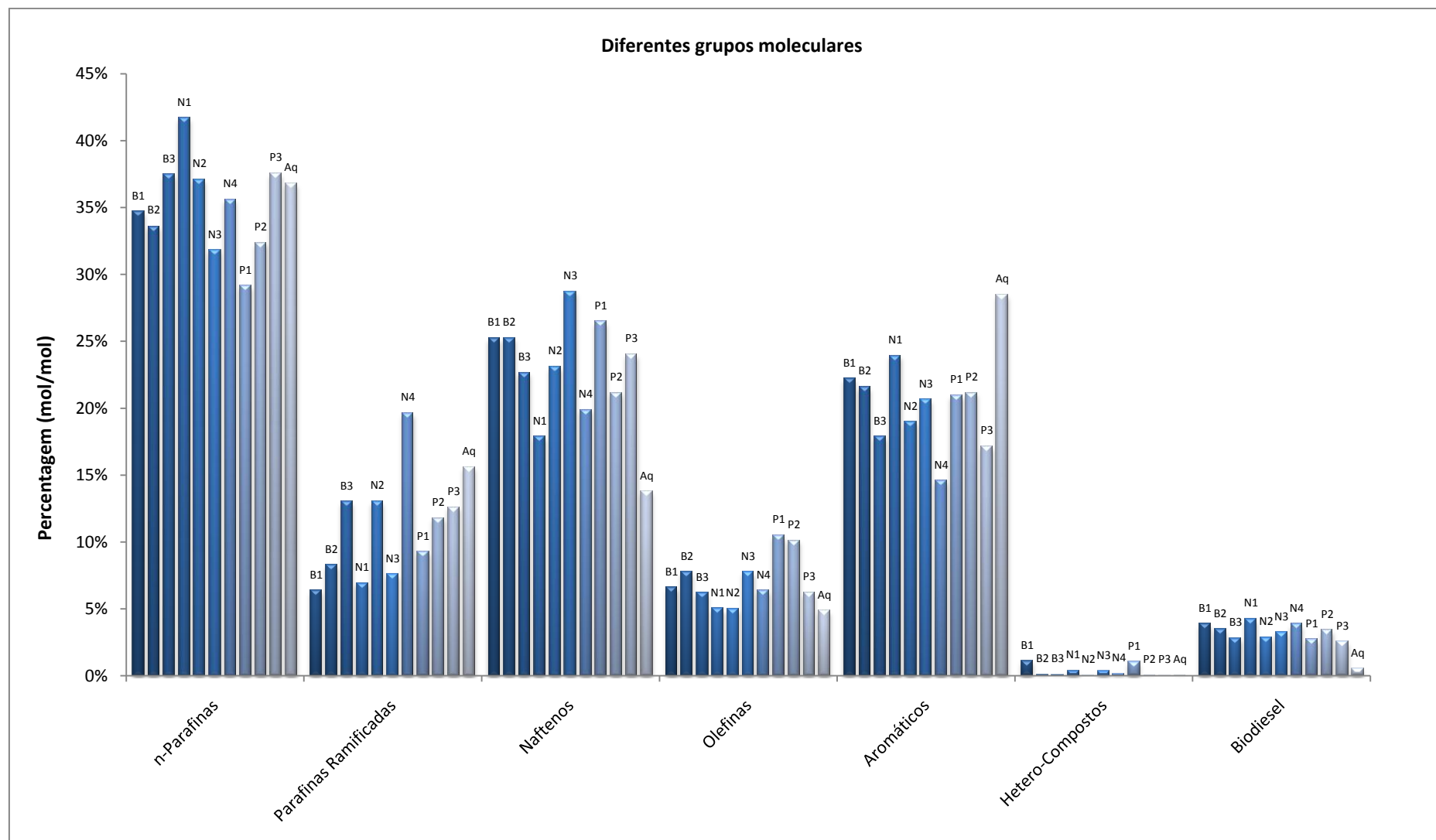


Figura 3.7 Percentagem (mol/mol) dos grupos moleculares existentes nas amostras

Tabela 3.3 Percentagem (mol/mol) dos diferentes grupos moleculares existentes nas amostras

	B1	B2	B3	N1	N2	N3	N4	P1	P2	P3	Média	Aq
<i>n</i> -Parafinas	34,69	33,60	37,46	41,66	37,08	31,78	35,59	29,14	32,37	37,53	35,09	36,80
Parafinas Ramificadas	6,36	8,27	13,01	6,94	13,03	7,57	19,61	9,25	11,78	12,59	10,84	15,58
Naftenos	25,23	25,26	22,63	17,84	23,08	28,71	19,88	26,45	21,16	24,01	23,42	13,76
Olefinas	6,58	7,74	6,19	5,01	4,98	7,73	6,35	10,48	10,09	6,20	7,14	4,84
Aromáticos	22,18	21,58	17,84	23,92	18,96	20,62	14,56	20,95	21,14	17,13	19,89	28,46
Hetero-compostos	1,10	0,10	0,08	0,39	0,02	0,35	0,17	1,01	0,04	0,02	0,33	0,04
Biodiesel	3,86	3,46	2,79	4,24	2,85	3,23	3,84	2,70	3,41	2,52	3,29	0,52

Tabela 3.4 Média da percentagem (mol/mol) existente dos grupos nas diferentes gamas de gasóleo

Grupo	Percentagem (mol/mol)		
	Marca Branca (B)	Normal (N)	Premium (P)
<i>n</i> -Parafinas	35,25	36,53	33,01
Parafinas Ramificadas	9,21	11,79	11,21
Naftenos	24,37	22,38	23,87
Olefinas	6,84	6,02	8,92
Aromáticos	20,53	19,52	19,74
Hetero-Compostos	0,43	0,23	0,36
Biodiesel	3,37	3,54	2,88

A partir da *Figura 3.8 e Tabelas 3.5-3.6* observa-se as percentagens das diferentes classes de aromáticos existentes nos gasóleos. Foram verificadas três classes distintas: monoaromáticos, di-aromáticos e tri-aromáticos, com um, dois e três anéis respectivamente. Aromáticos pertencentes a estas classes podem ser observados na *Tabela 3.2*, juntamente com os $\Delta Tr,2$ respectivos.

Verifica-se então pela *Figura 3.8* que os monoaromáticos são a classe dominante nos gasóleos. Já os poliaromáticos encontram-se em baixa quantidade, sendo a maior parte di-aromáticos e uma quantidade residual de tri-aromáticos, havendo até amostras em que não se encontram presentes (*Tabela 3.5*).

Na verdade, quantidades significativas de estruturas tri-aromáticas como antracenos e fenantrenos (*Tabela 3.2*) foram observadas. No entanto, a maior parte destas moléculas encontravam-se hidrogenadas, sendo que se verificava a falta de um ou dois anéis aromáticos, afectando a sua polaridade e consequentemente a classificação, sendo então designados por monoaromáticos ou di-aromáticos. O mesmo se verificou em estruturas di-aromáticas como naftalenos ou fluorenos.

Então, a partir da *Figura 3.8 e Tabela 3.5*, observa-se que o gasóleo de aquecimento (Aq) é o que exhibe maior teor de mono-aromáticos. É na classe “N” onde se verifica uma maior disparidade no teor dos monoaromáticos. Em média, os gasóleos do tipo “B” são os que exibem maior teor, seguido dos “P”, e os “N” com a menor percentagem média.

Pela *Figura 3.9* observa-se que todas as amostras se encontram dentro do limite máximo imposto pela norma no que diz respeito ao teor de poliaromáticos. Verifica-se que é o “Aq” que possui a maior percentagem com 2,59% (m/m).

Na *Tabela 3.6* verifica-se que são os Premium que exibem menor percentagem de poliaromáticos e, por outro lado, os “B” são os que apresentam o valor médio superior.

Tabela 3.5 Percentagem (mol/mol) dos diferentes aromáticos existentes nas amostras

	B1	B2	B3	N1	N2	N3	N4	P1	P2	P3	Média	Aq
Mono-Aromáticos	20,543	19,951	16,766	21,873	17,828	19,482	13,812	20,249	19,908	16,151	18,656	25,614
Poliaromáticos	1,640	1,627	1,076	2,048	1,132	1,140	0,749	0,705	1,237	0,978	1,233	2,843
Di-Aromáticos	1,608	1,619	1,076	2,019	1,132	1,140	0,749	0,705	1,237	0,978	1,226	2,833
Tri-Aromáticos	0,032	0,009	0,000	0,029	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,007	0,010

Tabela 3.6 Percentagem média (mol/mol) dos diferentes aromáticos existentes nas amostras de marca branca, normal e Premium

Família de Aromáticos	Percentagem (mol/mol)		
	Marca Branca (B)	Normal (N)	Premium (P)
Mono-Aromáticos	19,09	18,25	18,77
Poliaromáticos	1,45	1,27	0,97
Di-Aromáticos	1,43	1,26	0,97
Tri-Aromáticos	0,01	0,01	0,00

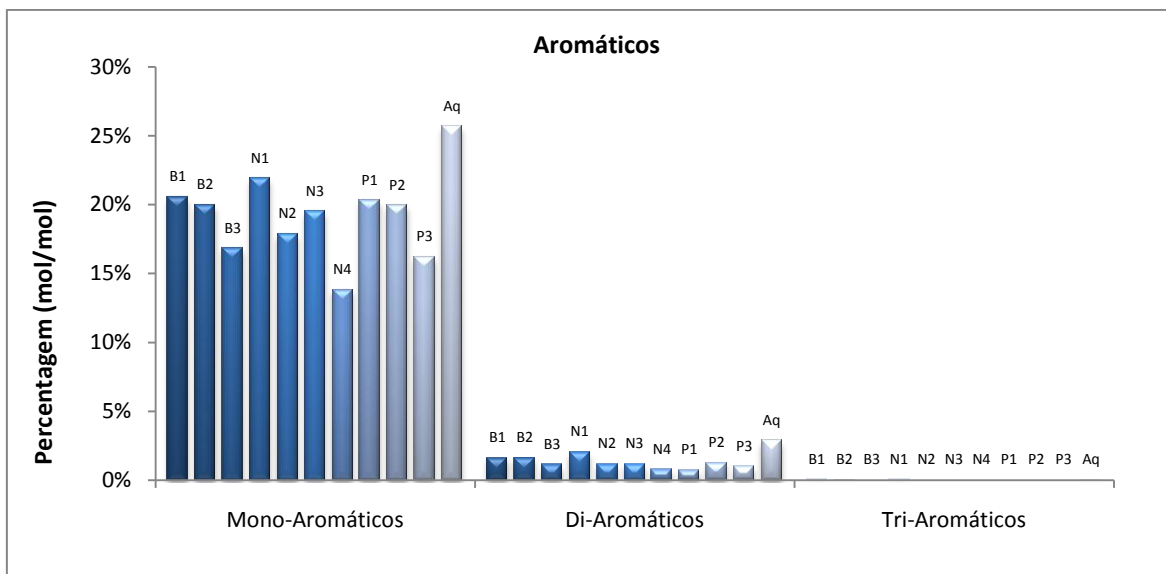


Figura 3.8 Percentagem (mol/mol) dos vários aromáticos existentes nas amostras

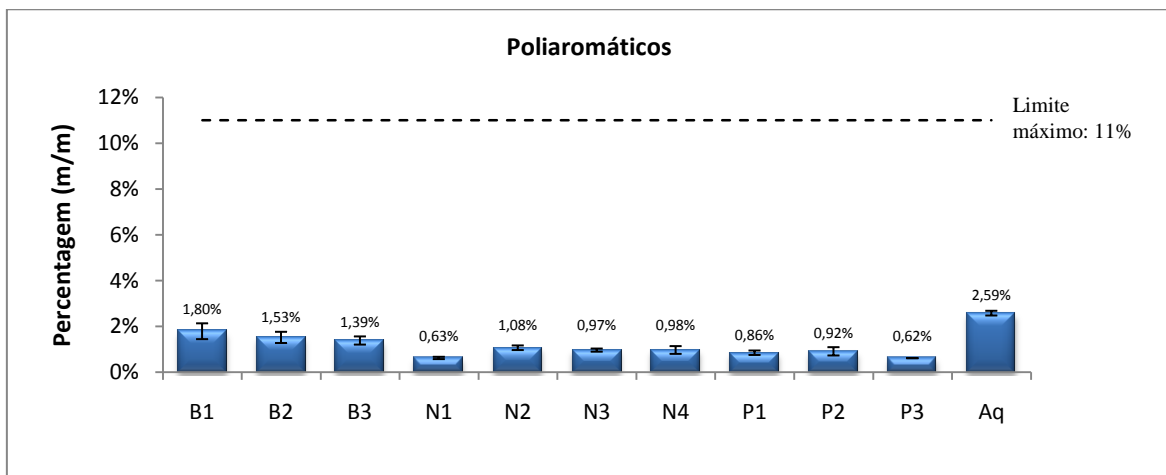


Figura 3.9 Percentagem (m/m) dos poliaromáticos existentes nas amostras

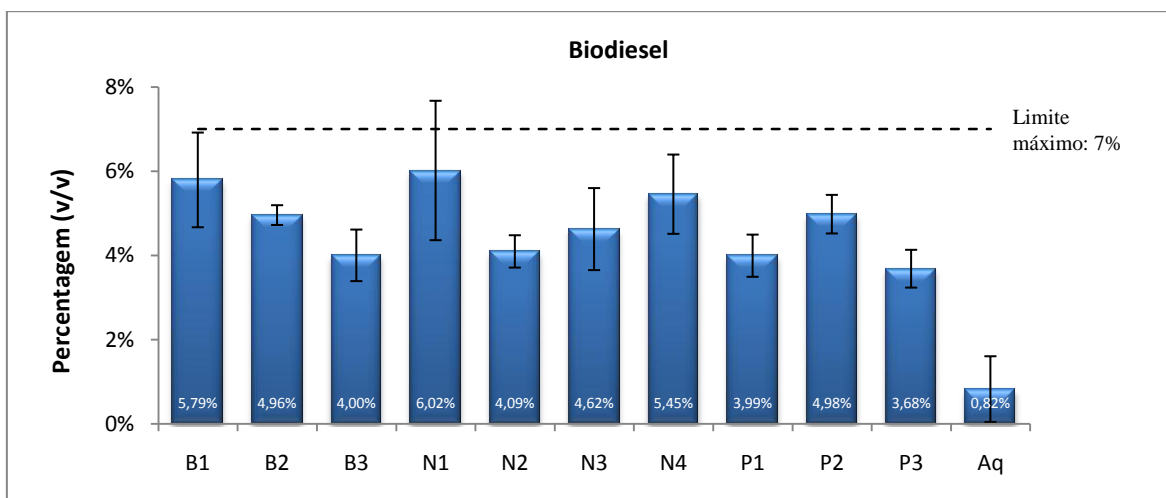


Figura 3.10 Percentagem (v/v) de biodiesel nas amostras

3.5.2 Número de Carbonos dos Hidrocarbonetos

Além do teor das diversas famílias de hidrocarbonetos, foi analisada a percentagem do número de carbonos das moléculas nas amostras com C1, C2, ..., Cn em representação de moléculas com 1, 2, ..., n carbonos, respectivamente (*Figuras 3.11-3.21 e Tabelas 3.7-3.8*). Nestas Figuras, além da representação da percentagem em cada número de carbonos, está também representada a acumulação dessa mesma percentagem dada pela linha azul. Todos os valores obtidos podem ser observados no *Anexo C, Tabela C2*.

Como primeira análise, observa-se que não foram encontradas moléculas C1 a C4 em nenhuma das amostras. Isto deve-se ao facto de serem moléculas muito voláteis que, pelo processo de destilação são separadas e posteriormente utilizadas para outro tipo de combustíveis.

De acordo com a bibliografia, seria expectável observar moléculas com gama do número de carbonos de C8-C28 [16-19]. No entanto, com a metodologia aplicada só foi possível a detecção de moléculas até C22 apesar de ter sido feito um varrimento na gama de 35 a 550 m/z , mais do que suficiente para a detecção de moléculas até C28. Este facto deve-se à programação do tempo de modulação, ou seja, o tempo de criofugagem e aquecimento (*hot pulse*). Isto porque, para detectar as moléculas mais voláteis, o tempo de criofugagem tem de ser elevado e o tempo de aquecimento curto. Por outro lado, para detectar as moléculas menos voláteis seria necessário diminuir o tempo de criofugagem e aumentar o de aquecimento, o que teria como causa a retenção deficiente dos compostos voláteis. Portanto, tem de existir um compromisso entre os dois.

A partir das *Figuras 3.11-3.21 e Tabelas 3.7-3.8*, observa-se que o teor de hidrocarbonetos leves (baixo peso molecular) é baixo, com percentagens em $\Sigma(C5-C8)$ de 1-3% (mol/mol), à excepção da amostra B1 que apresenta quase 4% (mol/mol).

O teor de hidrocarbonetos existentes começa a aumentar progressivamente a partir de C9, atingindo o seu máximo em C13-C16. Assim, verifica-se uma predominância no tipo de moléculas C13 a C16, com os diferentes gasóleos a apresentarem valores entre os 40-50% (*Tabela 3.7-3.8*). Também é possível observar que os gasóleos Premium são os que apresentam menor teor de moléculas do tipo $\Sigma(C17-C22)$, e por outro lado, a maior percentagem de $\Sigma(C9-C16)$ (*Tabela 3.8*). Assim, como apresentam um maior teor de moléculas mais leves, são mais voláteis e misturam-se melhor com o ar na câmara de combustão além de apresentarem valores de *cloud point*^{xvii} mais baixos, o que oferece melhor performance em temperaturas baixas. Por outro lado, moléculas menores contribuem menos para o índice de cetano e, analisando o CI calculado experimentalmente na *Figura 3.4* verifica-se realmente que os gasóleos da classe Premium são os

^{xvii} Informação adicional no Capítulo 1.4.7

que apresentam valores mais baixos. A amostra B1 também apresenta valores de CI muito baixos e, pela *Tabela 3.7* observa-se que é a amostra com maior percentagem de moléculas no intervalo $\Sigma(C9-C12)$ e o teor de moléculas do tipo $\Sigma(C17-C20)$ da “B1” é o mais baixo comparativamente com os restantes de marca branca e normal, sendo semelhante com os Premium.

Analisando o teor dos monoaromáticos e sua distribuição relativamente ao número de carbonos verificam-se algumas diferenças significativas entre os três tipos de gasóleos (*Figura 3.22*). A primeira diferença verifica-se nos monoaromáticos C12 a C14, com os gasóleos Premium a destacarem-se com uma maior percentagem que o “N” e “B”. Em C19 verifica-se exactamente o oposto, onde os gasóleos do tipo “B” são os que exibem a maior percentagem de monoaromáticos, seguido dos “N”, e por último os “P”. Em C20 e C21, a diferença não é tão significativa, sendo no entanto possível observar a continuidade do menor teor em gasóleos do tipo “P”. Já na análise dos poliaromáticos, apesar da baixa quantidade existente, observa-se que em C9 a C22, o gasóleo Premium é o que apresenta menor quantidade e o “B” a maior (*Figura 3.23*).

Ora, aromáticos de maior peso molecular implicam maior estabilidade térmica, sendo menos eficazes na combustão. Isto gera uma maior quantidade de partículas e fumo preto que afectam tanto o motor como o ambiente de forma negativa. A não combustão deste tipo de moléculas também apresenta riscos de saúde elevados, visto alguns aromáticos terem propriedades cancerígenas. Assim, todas estas implicações negativas e o incremento destas com o aumento do seu peso molecular, é possível dizer que os gasóleos do tipo Premium apresentam, neste aspecto, melhores características para a combustão que os restantes, sendo os de marca branca os piores.

A adição do biodiesel tem impacto sobretudo no aumento do teor de moléculas do tipo C19 e, em menor quantidade no tipo C17 como se pode observar nas *Figuras 3.11-3.21*.

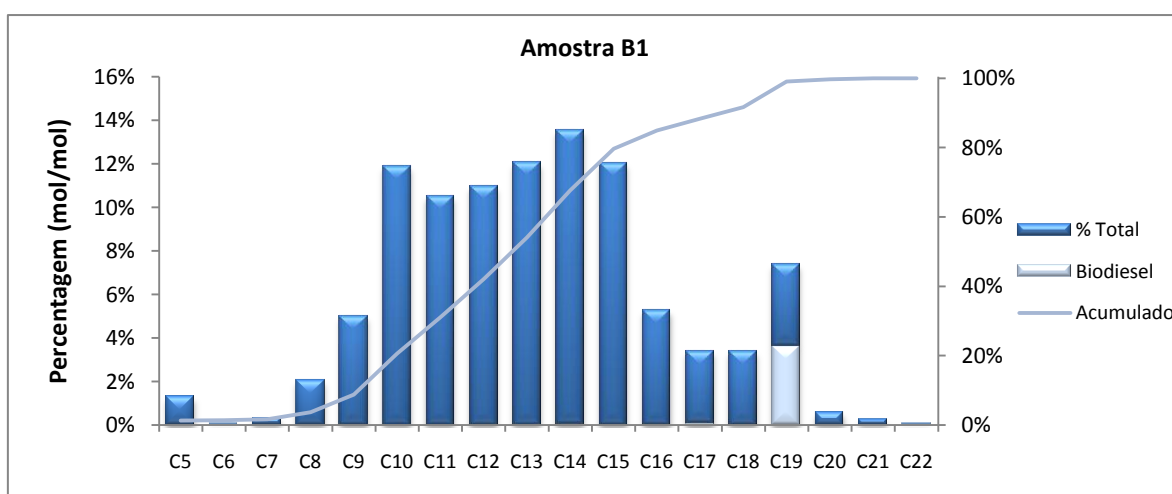


Figura 3.11 Percentagem % (mol/mol) do número de carbonos C5 a C22 da amostra B1

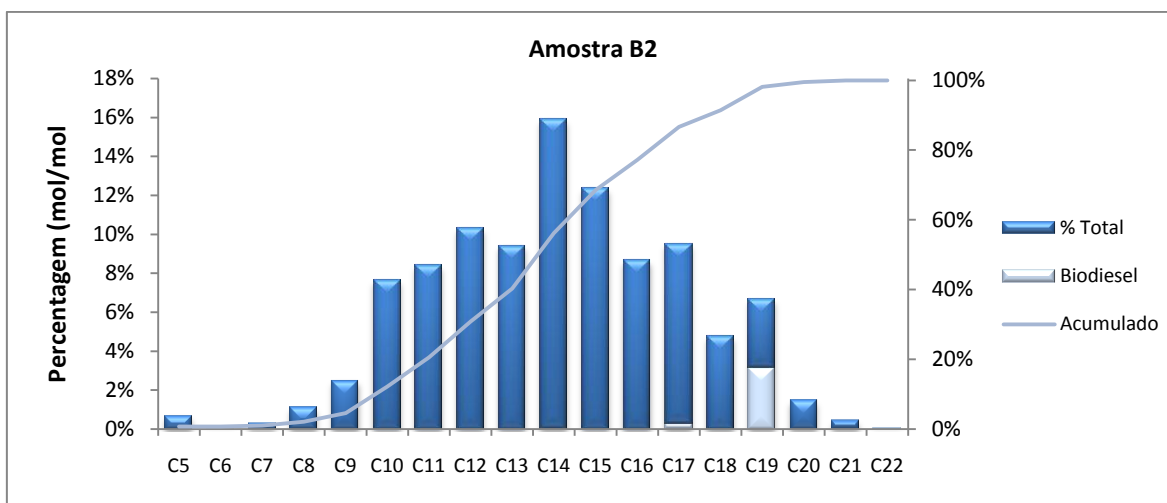


Figura 3.12 Percentagem % (mol/mol) do número de carbonos C5 a C22 da amostra B2

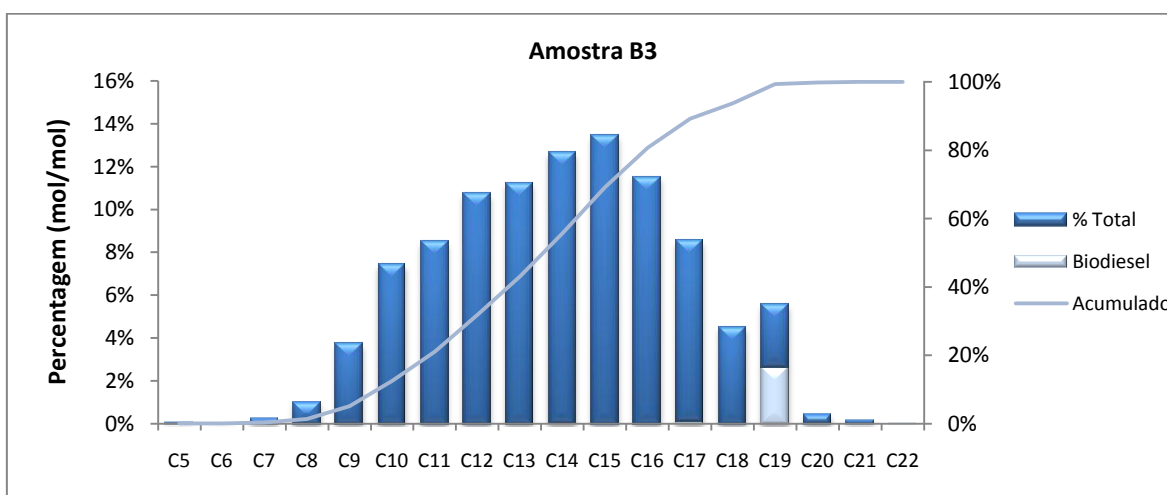


Figura 3.13 Percentagem % (mol/mol) do número de carbonos C5 a C22 da amostra B3

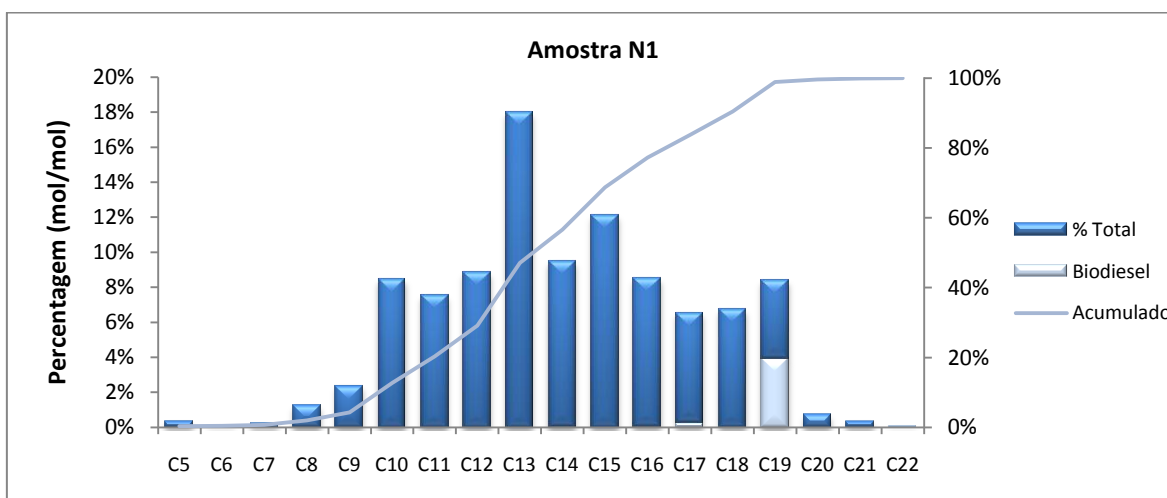


Figura 3.14 Percentagem % (mol/mol) do número de carbonos C5 a C22 da amostra N1

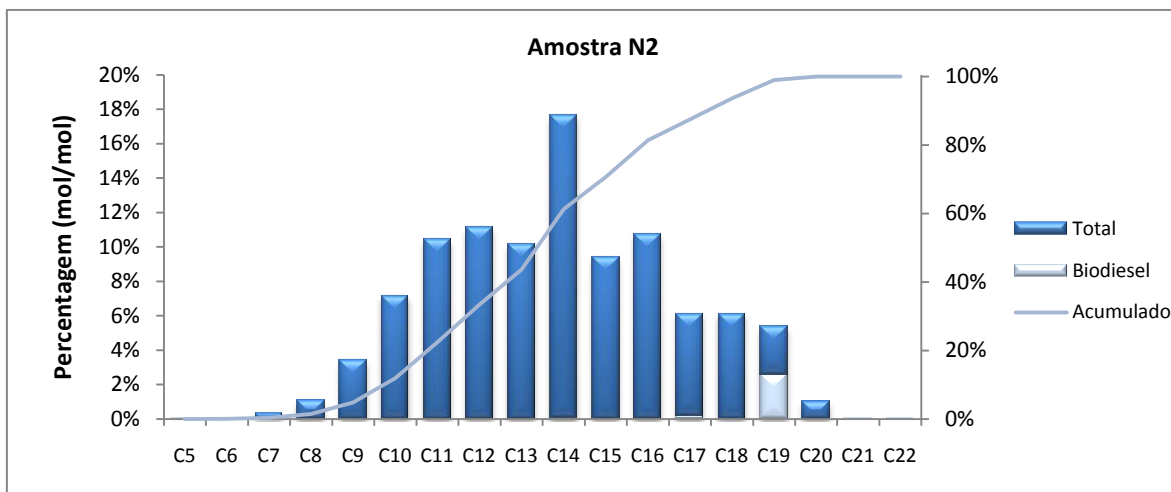


Figura 3.15 Percentagem % (mol/mol) do número de carbonos C5 a C22 da amostra N2

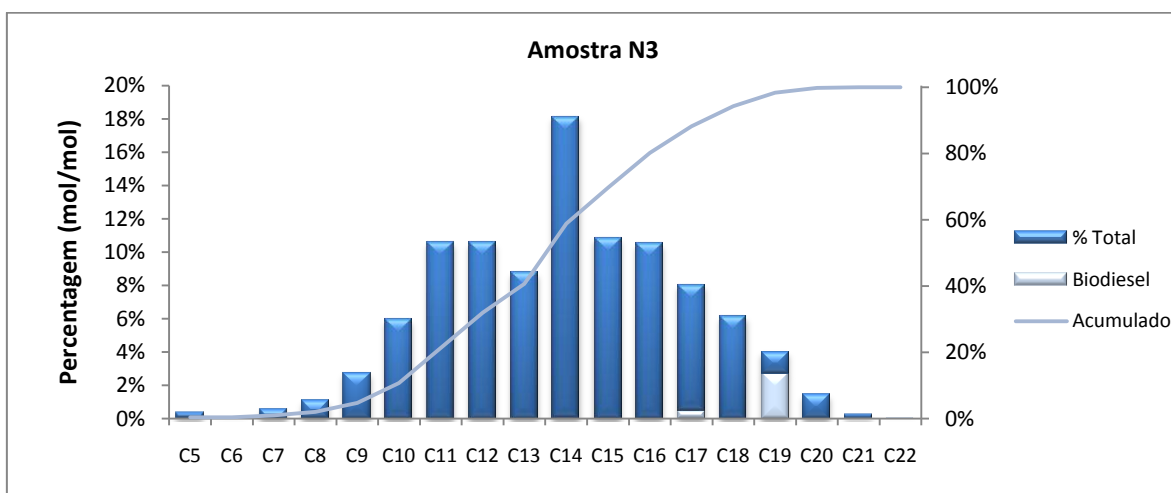


Figura 3.16 Percentagem % (mol/mol) do número de carbonos C5 a C22 da amostra N3

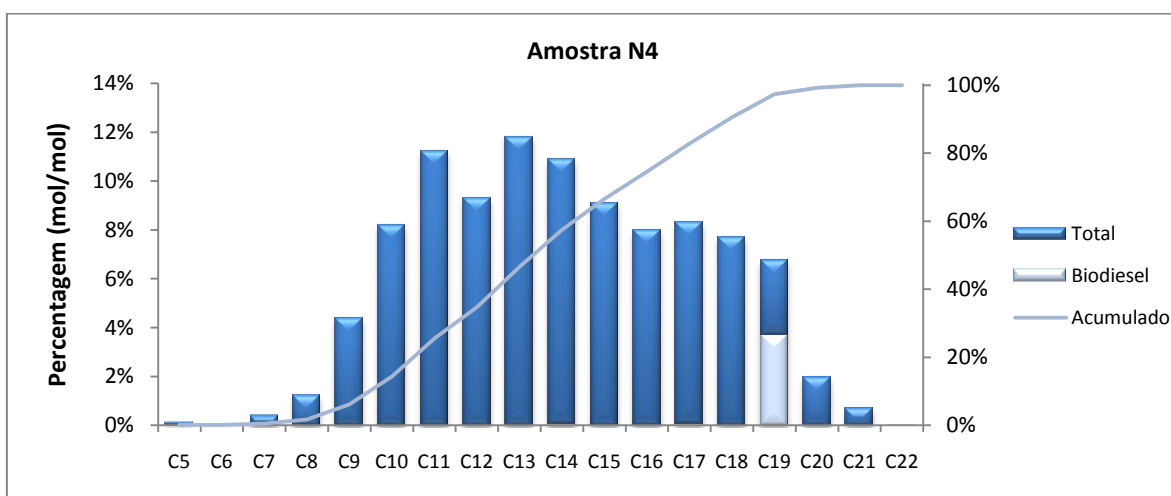


Figura 3.17 Percentagem % (mol/mol) do número de carbonos C5 a C22 da amostra N4

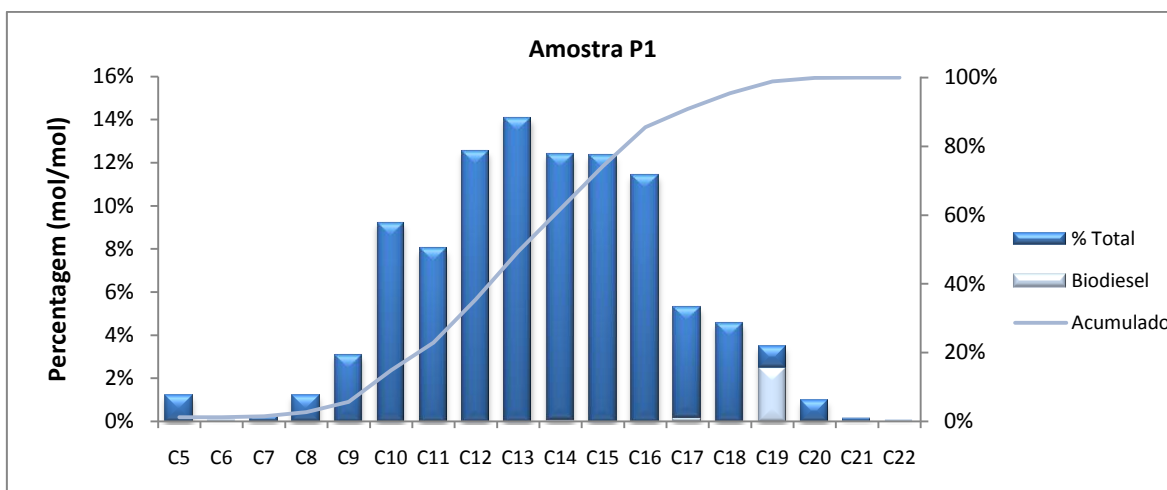


Figura 3.18 Percentagem % (mol/mol) do número de carbonos C5 a C22 da amostra P1

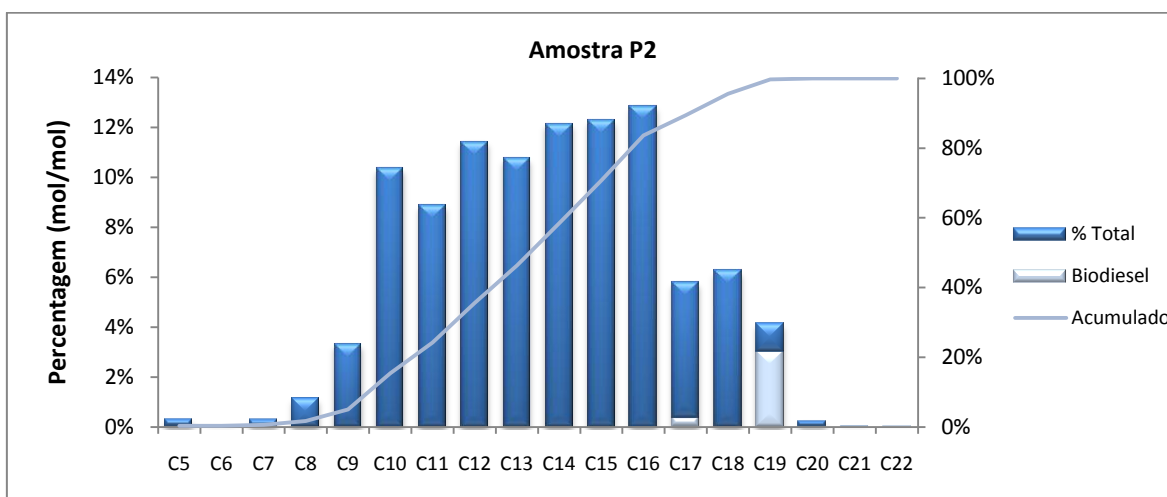


Figura 3.19 Percentagem % (mol/mol) do número de carbonos C5 a C22 da amostra P2

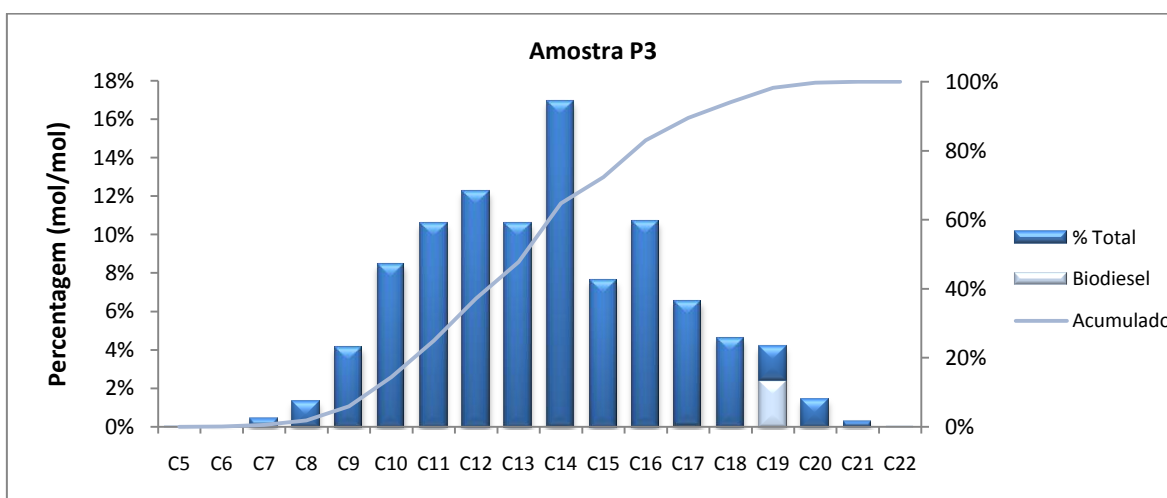


Figura 3.20 Percentagem % (mol/mol) do número de carbonos C5 a C22 da amostra P3

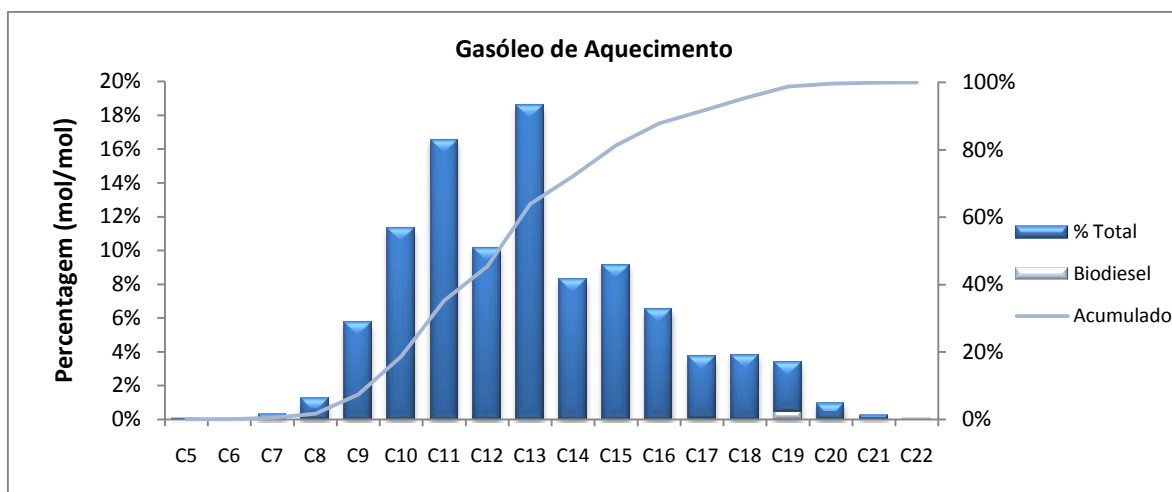


Figura 3.21 Percentagem % (mol/mol) do número de carbonos C5 a C22 do gasóleo de aquecimento

Tabela 3.7 Percentagem % (mol/mol) do número de carbonos nas amostras

Gama do número de carbonos	B1	B2	B3	N1	N2	N3	N4	P1	P2	P3	Média	Aq
$\Sigma(C5-C8)$	3,72	2,11	1,40	1,97	1,48	2,04	1,73	2,66	1,73	1,81	2,06	1,68
$\Sigma(C9-C12)$	38,33	28,76	30,43	27,16	32,01	29,89	33,02	32,77	33,91	35,39	32,17	43,70
$\Sigma(C13-C16)$	42,87	46,30	48,88	48,11	47,90	48,24	39,77	50,17	47,97	45,82	46,60	42,48
$\Sigma(C17-C20)$	14,76	22,38	19,10	22,37	18,60	19,59	24,74	14,27	16,35	16,68	18,88	11,83
$\Sigma(C21-C22)$	0,33	0,45	0,19	0,39	0,02	0,25	0,74	0,13	0,04	0,30	0,28	0,31

Tabela 3.8 Média da percentagem % (mol/mol) do número de carbonos nas amostras das diferentes classes de gasóleos

Gama do número de carbonos	Média		
	Marca Branca (B)	Normal (N)	Premium (P)
$\Sigma(C5-C8)$	2,41	1,80	2,07
$\Sigma(C9-C12)$	32,51	30,52	34,03
$\Sigma(C13-C16)$	46,02	46,00	47,99
$\Sigma(C17-C20)$	18,75	21,32	15,77
$\Sigma(C21-C22)$	0,32	0,35	0,16

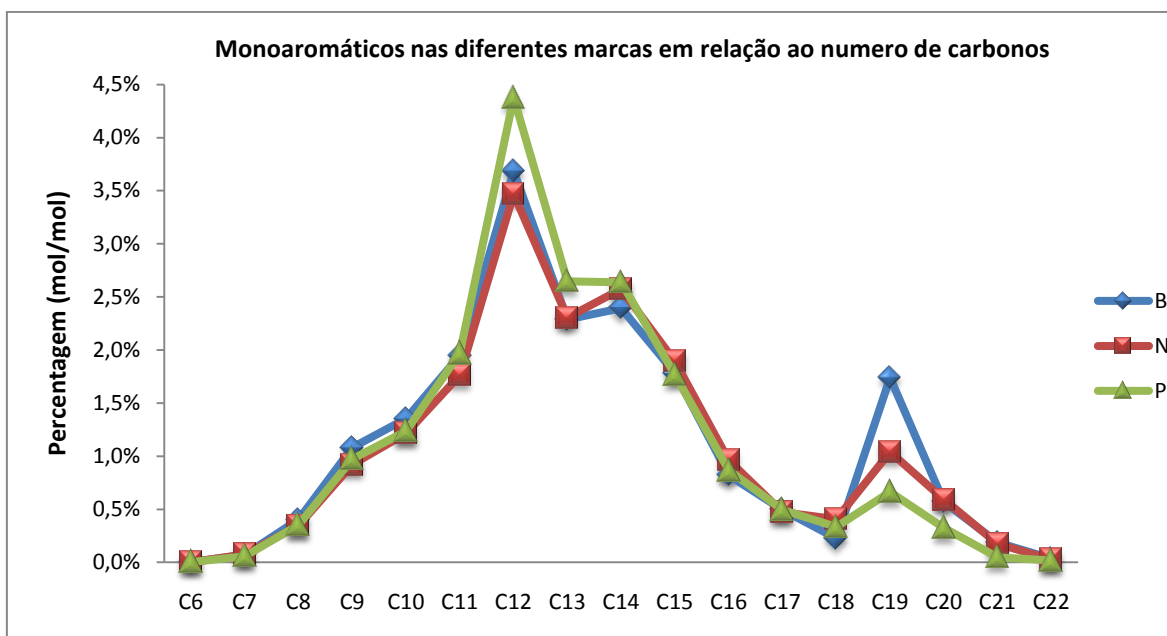


Figura 3.22 Distribuição da percentagem média (mol/mol) dos monoaromáticos para as três classes de gasóleo

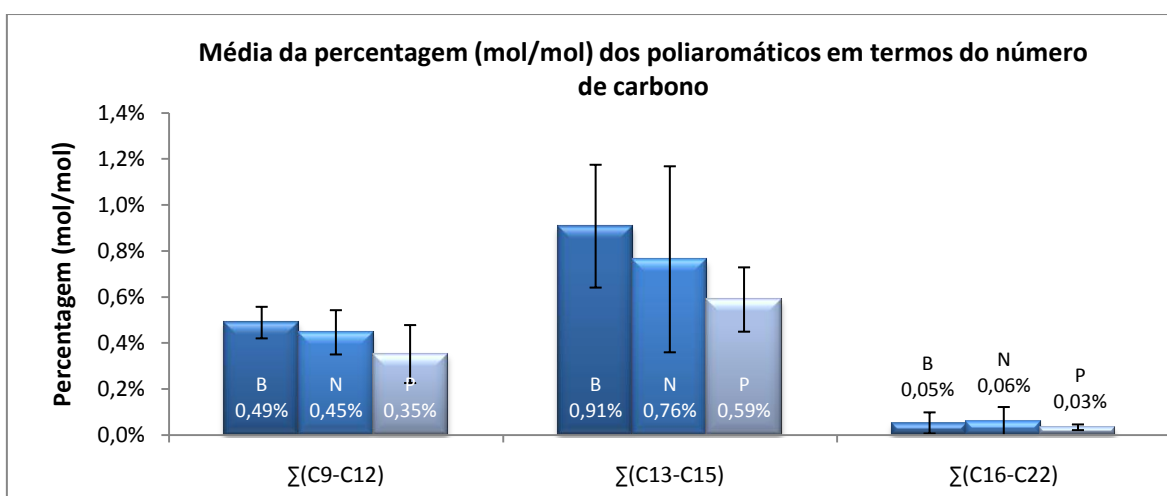


Figura 3.23 Percentagem média (mol/mol) dos poliaromáticos em relação ao número de carbonos das três classes de gasóleo

4 Conclusões

No decorrer deste trabalho foram realizados vários testes em diferentes amostras de gasóleos de modo a observar as diferenças existentes entre eles e concluir qual a classe de gasóleos, marca branca (B), normal (N) ou Premium (P) com melhores características para a utilização em motores de veículos rodoviários.

Pela medição da massa específica observou-se que um combustível de marca branca e um normal, “B2” e “N3”, respectivamente, ultrapassam o limite máximo imposto pela norma. Os dois que apresentam maior massa específica, ainda dentro do limite são de marca Premium, “P1” e “P2”. O gasóleo de aquecimento, como seria de esperar foi o que apresentou piores resultados, possivelmente pela grande quantidade de aromáticos presentes.

Quanto à viscosidade cinemática a $T=40^{\circ}\text{C}$, todas as amostras estudadas se encontram dentro dos limites mínimos e máximos dados pela norma. No estudo de variação da viscosidade cinemática verificou-se que a classe dos Premium apresenta melhores resultados no geral, mas, os melhores são o “B1” e “N4”. Os restantes de marca branca e normal encontram-se no limite ou acima da média.

No Índice de Cetano (CI), os gasóleos, no geral, estiveram dentro dos limites impostos pela norma. No entanto, os Premium apresentaram os valores mais baixos, sendo importante no entanto relembrar que a análise do CI não reflecte a adição de aditivos. Os gasóleos que se mostraram mais favoráveis neste aspecto são o “B2”, “N1” e “N2”. Já o gasóleo de aquecimento é o que apresenta o valor mais baixo de todos.

Para o teor de água, todas as amostras apresentam valores abaixo do limite imposto pela norma.

A separação efectuada a partir da análise cromatográfica foi bem sucedida, onde se deu a separação e identificação de mais de 1000 picos por cada ensaio realizado. Pelos cromatogramas obtidos foi possível observar a localização e a tendência comportamental das diferentes moléculas.

Com os resultados, observou-se uma grande disparidade no teor existente de cada família para as diferentes amostras. No entanto, foi possível observar que as famílias moleculares predominantes em todos os gasóleos, inclusive o de aquecimento, são as parafinas lineares, seguida dos naftenos e aromáticos. Por outro lado, os hetero-compostos são a família existente em menor quantidade, o que pode ser explicado pela legislação cada vez mais rígida, o que aumenta o cuidado das empresas petrolíferas em retirar este tipo de moléculas.

A quantidade de biodiesel presente é semelhante entre os três tipos de classes, sendo que todas as amostras se encontram dentro do limite imposto pela norma (7% (v/v)). Os ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME) provenientes da adição do biodiesel são essencialmente de 19 carbonos (C19) e alguma parte de 17 (C17).

Verificou-se ainda que existe uma grande diversidade de aromáticos em todas as amostras podendo estes ser divididos em monoaromáticos, di-aromáticos e tri-aromáticos podendo estes dividirem-se em aromáticos ramificados, alquilbenzenos, indenos, naftalenos, di-fenis, fluorenos, fenantrenos e antracenos.

Analisando o número de carbonos, verifica-se um padrão mais ou menos comum em todas as amostras, em que não se encontraram moléculas C1 até C4. Em C5 a C8 o teor é bastante pequeno, e começa a aumentar progressivamente a partir de C9, atingindo o pico, na generalidade, em C13-C16. O limite máximo observado foi de C22 possivelmente devido à programação realizada, mais concretamente, no tempo de modulação visto que os gasóleos podem apresentar moléculas até C28.

Foi verificado que os Premium são os que possuem o menor teor de hidrocarbonetos com elevado peso molecular, estando de acordo com os valores baixos de CI obtidos em relação às restantes amostras.

Nos três tipos de gasóleos, foi verificado que os “B” apresentam o maior teor de aromáticos, seguido dos “P” e “N”. Numa análise mais cuidada, a partir do estudo do número de carbonos, verificou-se que nos gasóleos do tipo “P”, os aromáticos existentes são mais leves que nos tipos “N” e “B”, sendo este último o pior nesse aspecto.

Visto que os gasóleos Premium são os que exibem menor teor de hidrocarbonetos de elevado peso molecular, principalmente no caso dos aromáticos, a sua combustão é mais eficaz e as emissões gasosas e sólidas são menores.

Como conclusão final, a partir do bom comportamento na massa específica, na viscosidade cinemática, e na menor percentagem de aromáticos de elevado peso molecular, é possível afirmar que os gasóleos Premium são os que exibem melhores características para a combustão. O único teste onde os Premium estiveram abaixo das restantes classes foi no CI que não tem em conta os aditivos.

Portanto, devido à diversidade percentual nas amostras é necessário como trabalho futuro, uma análise mais profunda a nível químico estudando também a composição de amostras de aditivos usados nos gasóleos. Isto porque os aditivos não afectam a percentagem das famílias pois são adicionados em baixas quantidades. No entanto, as propriedades físicas e o comportamento dos gasóleos na combustão são alterados pela sua utilização. Adicionalmente, para se obter valores mais viáveis, será necessário a análise de um maior número de amostras. E, de modo a melhorar a classificação dos dados da cromatografia é aconselhável a análise de amostras padrão.

5 Bibliografia

1. *Portal Laboratórios Virtuais de Processos Químicos*. 2010 [Consultado em 16 de Novembro de 2009]; Disponível em: http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=224&Itemid=415#5
2. F. Craig, *How Oil Refining Works*. 1998-2009 [Consultado em 16 de Novembro de 2009]; Disponível em: <http://science.howstuffworks.com/oil-refining3.htm>
3. A. V. Barquette, *Avaliação da melhor localização do sistema de mistura em linha de diesel da REDUC*. 2008, Pontifícia Universidade Católica: Rio de Janeiro.
4. *Diesel Fuel Oil Grades*. [Consultado em 21 de Abril de 2010]; Disponível em: http://www.tpub.com/content/construction/14264/css/14264_159.htm
5. C. Song, C. S. Hsu e I. Mochida, *Chemistry of Diesel Fuels*. 2000, London, U.K.: Taylor & Francis.
6. *Diesel Fuel*. [Consultado em 21 de Abril de 2010]; Disponível em: http://www.carkipedia.com/fuel_systems/diesel_fuel.php
7. *Refined Fuels*. 2005 [Consultado em 21 de Abril de 2010]; Disponível em: <http://www.auroracoop.com/go.asp?id=002193952>
8. ColinR, *Diesel Engine Fuel Types*. 2010 [Consultado em 8 de Novembro de 2010]; Disponível em: http://www.ehow.com/list_7441259_diesel-engine-fuel-types.html
9. *Diesel Fuel Grades*. 2009 [Consultado em 21 de Abril de 2010]; Disponível em: <http://www.dieselnets.com/standards/us/fuel.php>
10. J. Bacha, J. Freel, A. Gibbs, L. Gibbs, G. Hemighaus, K. Hoekman, J. Horn, A. Gibbs, M. Ingham, L. Jossens, D. Kohler, D. Lesnini, J. McGeehan, M. Nikanjam, E. Olsen, R. Organ, B. Scott, M. Sztenderowicz, A. Tiedemann, C. Walker, J. Lind, J. Jones, D. Scott e J. Mills, *Diesel Fuels Technical Review*. 2007.
11. W. W. Pulkrabek, *Engineering Fundamentals of the Internal Combustion Engine*. 2003: Prentice Hall.
12. M. Brain, *How Car Engines Work*. [Consultado em 16 de Novembro de 2009]; Disponível em: <http://auto.howstuffworks.com/engine.htm>

13. M. Brain, *How Diesel Engines Work*. [Consultado em 16 de Novembro de 2009]; Disponível em: <http://auto.howstuffworks.com/diesel.htm>
14. K. H. Altgelt e M. M. Boduszynski, *Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions*. 1994: Marcel Dekker, Inc.
15. A. Hammami, J. Ratulowski e J. A. P. Coutinho, *Cloud Points: Can we measure or model them?*
16. C. Vendevre, R. Ruiz-Guerrero, F. Bertoncini, L. Duval e D. Thiebaut, *Comprehensive two-dimensional gas chromatography for detailed characterisation of petroleum products*. Oil & Gas Science and Technology-Revue De L Institut Francais Du Petrole, 2007. **62**(1): p. 43-55.
17. bp, *Gasóleo, ficha informativa de segurança do produto*. 2005.
18. F. C. Y. Wang, K. N. Wan e L. A. Green, *GCxMS of diesel: A two-dimensional separation approach*. Analytical Chemistry, 2005. **77**(9): p. 2777-2785.
19. J. W. Rose e J. R. Cooper, *Technical Data on Fuel*. 1977: The British National Commitee.
20. T. K. Garrett, *Automotive Fuels and Fuel Systems*. Vol. 2: Diesel. 1994, London, U.K: Pentech Press Ltd.
21. Y. Lu e S. Chen, *Prediction of the Settling of Every n-Alkane in Diesel by the Thermodynamic Model*. 2008. **22**(3): p. 1807-1811.
22. *Refining of Petroleum*. [Consultado em 14 de Setembro de 2010]; Disponível em: http://www.aip.com.au/industry/fact_refine.htm
23. J. Beens e U. A. T. Brinkman, *The role of gas chromatography in compositional analyses in the petroleum industry*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2000. **19**(4): p. 260-275.
24. *Properties of Diesel*. 2005 [Consultado em 18 de Setembro de 2009]; Disponível em: http://www.med.govt.nz/templates/MultipageDocumentPage____10302.aspx#P2508_261823
25. R. E. Reynolds, A. Kasperson, G. Herwick, A. M. Hochhauser, R. L. McCormick e C. Jewitt, *Changes in Diesel Fuel*. 2007.

26. H. Yang, Z. Ring, Y. Briker, N. McLean, W. Friesen e C. Fairbridge, *Neural network prediction of cetane number and density of diesel fuel from its chemical composition determined by LC and GC-MS*. Fuel, 2002. **81**: p. 65-74.
27. ROMPETROL, *Euro 5 diesel use: as fuel for diesel engine*. 2008.
28. *Normas Euro 5 e Euro 6: redução das emissões poluentes dos veículos ligeiros*. 2007 [Consultado em 20 de Abril de 2010]; Disponível em: http://europa.eu/legislation_summaries/internal_market/single_market_for_goods/motor_vehicles/interactions_industry_policies/l28186_pt.htm
29. *Diesel Fuel - Middle Distillate Fuel* [Consultado em 20 de Abril de 2010]; Disponível em: <http://www.scribd.com/doc/40280203/Diesel-Fuel>
30. P. Degobert, *Automobiles and Pollution*. 1992, Paris: Éditions Technip.
31. M. I. P. Silva, R. G. Gomes e M. Z. Chalaça, *H NMR Spectroscopy and Multiple Linear Regression for Prediction of Quantitative Structure-Property Relationships (QSPR) of Diesel Samples*. Ann. Magn. Reson., 2004. **3**(1/2): p. 39-41.
32. *Specific Gravity*. [Consultado em 2 de Dezembro de 2009]; Disponível em: <http://pt.tech-faq.com/specific-gravity.shtml>
33. *Glossary of Petroleum Industry Common Terms & Symbols*. 1999 [Consultado em 22 de Maio de 2010]; Disponível em: <http://www.alken-murray.com/fuel-glossary.htm>
34. *Alternative Fuel Manufacturers and Equipment Suppliers*. [Consultado em 18 de Outubro de 2009]; Disponível em: http://images.google.pt/imgres?imgurl=http://gcbiofuels.com/images/Injectors_side_by_side.jpg&imgrefurl=http://gcbiofuels.com/index.php%3Fref%3Dquality&usq=__s8FBWgDg9KceVj-iKgVjVgKx16c=&h=348&w=500&sz=14&hl=pt-PT&start=37&um=1&tbnid=N5kn4GP1ul7I0M:&tbnh=90&tbnw=130&prev=/images%3Fq%3Dcarbon%2Bbuild%2Bup%2Bin%2Binjections%26ndsp%3D20%26hl%3Dpt-PT%26sa%3DN%26start%3D20%26um%3D1
35. S. J. Rand, *Significance of tests for petroleum products*. 7 ed. 2003: ASTM International.
36. T. Ogawa e M. Okada, *Influence of properties and composition of Diesel Fuels on Particulate Emissions Part 2. Fuels for Single-Cylinder Engine Test in the Combustion Analysis for the WG of JCAP*. 2003, Toyota CRDL, INC.

37. B. Pawelec, J. M. Campos-Martin, E. Cano-Serrano, R. M. Navarro, S. Thomas e J. L. G. Fierro, *Removal of PAH compounds from liquid fuels by Pd catalysts*. 2005. **39**(9): p. 8.
38. M. Gürü, U. Karakaya, D. Altiparmak e A. Alicilar, *Improvement of Diesel fuel Properties by Using Additives*. Energy Conversion and Management, 2002. **43**: p. 1021-1025.
39. E. W. Menezes, R. Silva, R. Cataluna e R. J. C. Ortega, *Effect of ethers and ether/ethanol additives on the physicochemical properties of diesel fuel and on engine tests*. Fuel, 2006. **85**: p. 815-822.
40. A. F. García, *Fórmula de Stokes*. [Consultado em 28 de Novembro de 2009]; Disponível em: <http://www.fisica.ufs.br/CorpoDocente/egsantana/dinamica/stokes/stokes.html>
41. *Alternative Fuels*. [Consultado em 29 de Dezembro de 2009]; Disponível em: <http://www.fueleconomy.gov/Feg/current.shtml#top>
42. R. R. Hamann, *Car Tech: combustíveis alternativos*. 2009 [Consultado em 29 de Dezembro de 2009]; Disponível em: <http://www.baixaki.com.br/info/2948-car-tech-combustiveis-alternativos.htm>
43. R. Ballesteros, J. J. Hernández e L. L. Lyons, *An experimental study of the influence of biofuel origin on particle-associated PAH emissions*. Atmospheric Environment, 2010. **44**(7): p. 930-938.
44. T. Ruppel e T. Huybrighs, *Fatty Acid Methyl Esters in B100 Biodiesel by Gas Chromatography (Modified EN 14103)*. 2008.
45. *Decreto-Lei n.º 49/2009, de 26 de Fevereiro*. 2009.
46. *Biocombustíveis: evoluções recentes*. 2009.
47. *Cars ok on Biodiesel*. [Consultado em 29 de Dezembro de 2009]; Disponível em: <http://www.biodieselfillingstations.co.uk/approvals.htm>
48. ÖNORM EN 590, *Automotive fuels — Diesel — Requirements and test methods*. 23 de Dezembro de 2010.
49. *Alternative Fuel Types*. [Consultado em 29 de Dezembro de 2009]; Disponível em: <http://www.altfuels.org/backgrnd/altftype.html>

50. K. Nice e J. Strickland, *How Fuel Cells Work*. [Consultado em 29 de Dezembro de 2009]; Disponível em: <http://auto.howstuffworks.com/fuel-efficiency/alternative-fuels/fuel-cell.htm>
51. F. M. S. M. Santos e F. A. C. M. Santos, *O combustível "hidrogénio"*.
52. Anton Paar, *Kinematic Viscosity: SVM 3000 Stabinger Viscometer*. [Consultado em 5 de Setembro de 2010]; Disponível em: http://www.anton-paar.com/Kinematic-Viscosity-SVM-3000-Stabinger-Viscometer/Viscometers/60_Corporate_en?product_id=33
53. M. I. Godinho, *Análise Instrumental II: Parte Teórica*. 2005.
54. *Coulometria*. [Consultado em 5 de Setembro de 2010]; Disponível em: <http://estudandoquimica.vilabol.uol.com.br/Coulometria.htm>
55. *Oil Refineries*. [Consultado em 1 de Dezembro de 2009]; Disponível em: <http://www.moorlandschool.co.uk/earth/oilrefinery.htm>
56. Y. Briker, Z. Ring, A. Iacchelli, N. McLean, P. M. Rahimi, C. Fairbridge, R. Marhotra, M. A. Coggiola e S. E. Young, *Diesel Fuel Analysis by GC-FIMS: Aromatics, n-Paraffins, and Isoparaffins*. *Energy & Fuels*, 2001. **15**: p. 23-37.
57. K. Marian, K. Rafat, G. Ewelina e N. Jacek, *High-performance liquid chromatography in group-type separation and technical or process analytics of petroleum products*. 2005. **35**(3): p. 24.
58. T. Górecki, J. Harynuk e O. Panic, *Chapter 6 Comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCxGC)*, in Department of Chemistry, University of Waterloo Ontario Canada: Waterloo, Ontario, Canada.
59. M. P. Pedroso, L. A. F. Godoy, C. H. V. Fidélis, E. C. Ferreira, R. J. Poppi e F. Augusto, *Cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GCxGC)*. *Química Nova*, 2009. **32**(2): p. 9.
60. *Espectrometria de massa*. 2010 [Consultado em 27 de Maio de 2010]; Disponível em: http://pt.wikipedia.org/wiki/Espectrometria_de_massa
61. M. Dunn, R. Shellie, P. Morrison e P. Marriott, *Rapid sequential heart-cut multidimensional gas chromatographic analysis*. 2004(1-2): p. 7.
62. M. Pursch, K. Sun, B. Winniford, H. Cortes, A. Weber, T. McCabe e J. Luong, *Modulation techniques and applications in comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCxGC)*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2002. **373**(6): p. 356-367.

-
63. J. Beens e U. T. Brinkman, *Comprehensive two-dimensional gas chromatography - a powerful and widely applicable technique*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2004. **378**(8): p. 1939-1943.
64. L. Mondello, P. Q. Tranchida, P. Dugo e G. Dugo, *Comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry: a review*. 2008. **27**(2): p. 24.
65. J. S. Watson, V. K. Pearson, I. Gilmour, C. T. Pillinger, D. Turner, R. Perkins e G. H. Morgan, *Pyrolysis - GC \times GC-TOFMS to characterize carbonaceous chondrites*. 2005.
66. J. Dallüge, L. L. P. van Stee, X. Xu, J. Williams, J. Beens, R. Vreuls e U. A. T. Brinkman, *Unravelling the composition of very complex samples by comprehensive gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry: Cigarette smoke*. Journal of Chromatography A, 2002. **974**(1-2): p. 169-184.
67. M. van Deursen, J. Beens, J. Reijenga, P. Lipman, C. Cramers e J. Blomberg, *Group-type identification of oil samples using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to a time-of-flight mass spectrometer (GC \times GC-TOF)*. Journal of High Resolution Chromatography, 2000. **23**(7-8): p. 507-510.
68. D. Ryan e P. Marriott, *Comprehensive two-dimensional gas chromatography*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2003. **376**(3): p. 295-297.
69. J. Dallüge, J. Beens e U. A. T. Brinkman, *Comprehensive two-dimensional gas chromatography: a powerful and versatile analytical tool*. Journal of Chromatography A, 2003. **1000**(1-2): p. 69-108.
70. G. S. Frysinger, R. B. Gaines e C. M. Reddy, *GC \times GC--A New Analytical Tool For Environmental Forensics*. Environmental Forensics, 2002. **3**(1): p. 27 - 34.
71. L. F. Alencastro, D. Grandjean e J. Tarradellas, *Application of Multidimensional (Heart-Cut) Gas Chromatography to the Analysis of Complex Mixtures of Organic Pollutants in Environmental Samples*. CHIMIA International Journal for Chemistry, 2003. **57**: p. 499-504.
72. J. Beens, H. Boelens e R. Tijssen, *Quantitative aspects of comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC \times GC)*. 1998. **21**(1).
73. C. von Mühlen, C. A. Zini, E. B. Caramão e P. J. Marriott, *Caracterização de amostras petroquímicas e derivados utilizando cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC \times GC)*. Química Nova, 2006. **29**: p. 765-775.

74. R. E. Mohler, B. J. Prazen e R. E. Synovec, *Total-transfer, valve-based comprehensive two-dimensional gas chromatography*. *Analytica Chimica Acta*, 2006. **555**(1): p. 68-74.
75. P. J. Marriott, P. D. Morrison, R. A. Shellie, M. S. Dunn, E. Sari e D. Ryan, *Multidimensional and Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography*. 2003.
76. A. E. Sinha, B. J. Prazen, C. G. Fraga e R. E. Synovec, *Valve-based comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometric detection: instrumentation and figures-of-merit*. *Journal of Chromatography A*, 2003. **1019**(1-2): p. 79-87.
77. T. Hyötyläinen, M. Kallio, K. Hartonen, M. Jussila, S. Palonen e M.-L. Riekkola, *Modulator Design for Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography: Quantitative Analysis of Polyaromatic Hydrocarbons and Polychlorinated Biphenyls*. *Analytical Chemistry*, 2002. **74**(17): p. 4441-4446.
78. W. Welthagen, R. A. Shellie, J. Spranger, M. Ristow, R. Zimmermann e O. Fiehn, *Comprehensive two-dimensional gas chromatography–time-of-flight mass spectrometry (GC · GC-TOF) for high resolution metabolomics: biomarker discovery on spleen tissue extracts of obese NZO compared to lean C57BL/6 mice*. *Metabolomics*, 2004. **1**(1): p. 9.
79. V. G. van Mispelaar, A. K. Smilde, O. E. de Noord, J. Blomberg e P. J. Schoenmakers, *Classification of highly similar crude oils using data sets from comprehensive two-dimensional gas chromatography and multivariate techniques*. *Journal of Chromatography A*, 2005. **1096**(1-2): p. 156-164.
80. E. Mateus, M. D. R. G. Silva, J. Zrostlíková, H. C. Neves e M. R. Paiva, *Potencialidades das técnicas uni e multidimensionais de GC-TOF-MS para a caracterização de óleos essenciais*.
81. R. Shellie, P. Marriott e P. Morrison, *Concepts and preliminary observations on the triple-dimensional analysis of complex volatile samples by using GCxGC-TOFMS*. *Analytical Chemistry*, 2001. **73**(6): p. 1336-1344.
82. LECO Corporation, *Automated Characterization of a Diesel Sample Using Comprehensive Two-Dimensional GC (GCxGC) and Time-of-Flight Mass Spectrometry (TOFMS) Detection (Pegasus 4D System)*. 2008.
83. *National Institute of Standards and Technology* 2010 [Consultado em 27 de Maio de 2010]; Disponível em: <http://www.nist.gov/index.html>

Anexos

A - Massa específica e Viscosidade cinemática

Tabela A.1 Massa Específica e Viscosidade Cinemática das diferentes amostras

Amostra	T (°C)	ρ (g/cm ³)	μ/ρ (mm ² /s)
B1	15	832,1	4,72
	25	825,0	3,71
	35	817,9	3
	45	810,8	2,48
	55	803,7	2,09
	65	796,6	1,79
B2	15	846,9	5,82
	25	839,9	4,47
	35	832,8	3,55
	45	825,8	2,89
	55	818,8	2,4
	65	811,7	2,03
B3	15	837,6	5,27
	25	830,5	4,09
	35	823,4	3,27
	45	816,4	2,68
	55	809,4	2,25
	65	802,4	1,91
N1	15	838,5	5,5
	25	831,4	4,25
	35	824,4	3,4
	45	817,4	2,78
	55	810,4	2,32
	65	803,4	1,97
N2	15	837,7	5,26
	25	830,6	4,08
	35	823,6	3,27
	45	816,5	2,68
	55	809,5	2,24
	65	802,5	1,91
N3	15	845,6	6,02
	25	838,5	4,61
	35	831,4	3,64
	45	824,4	2,96
	55	817,4	2,46
	65	810,4	2,08
N4	15	834,4	4,75
	25	827,3	3,72
	35	820,1	2,99

	45	813,1	2,46
	55	806,0	2,07
	65	798,9	1,77
P1	15	843,3	5,05
	25	836,2	3,93
	35	829,1	3,15
	45	822,0	2,59
	55	814,8	2,17
	65	807,7	1,85
P2	15	841,1	5,24
	25	833,9	4,07
	35	826,8	3,25
	45	819,8	2,67
	55	812,8	2,23
	65	805,7	1,9
P3	15	834,6	4,99
	25	827,5	3,9
	35	820,4	3,13
	45	813,4	2,58
	55	806,3	2,17
	65	799,3	1,85
Gasóleo de Aquecimento	15	857,5	5,22
	25	850,3	4,02
	35	843,2	3,19
	45	836,0	2,6
	55	828,9	2,17
	65	821,8	1,84

Tabela A.2 Equação da recta e coeficiente de correlação para a massa específica

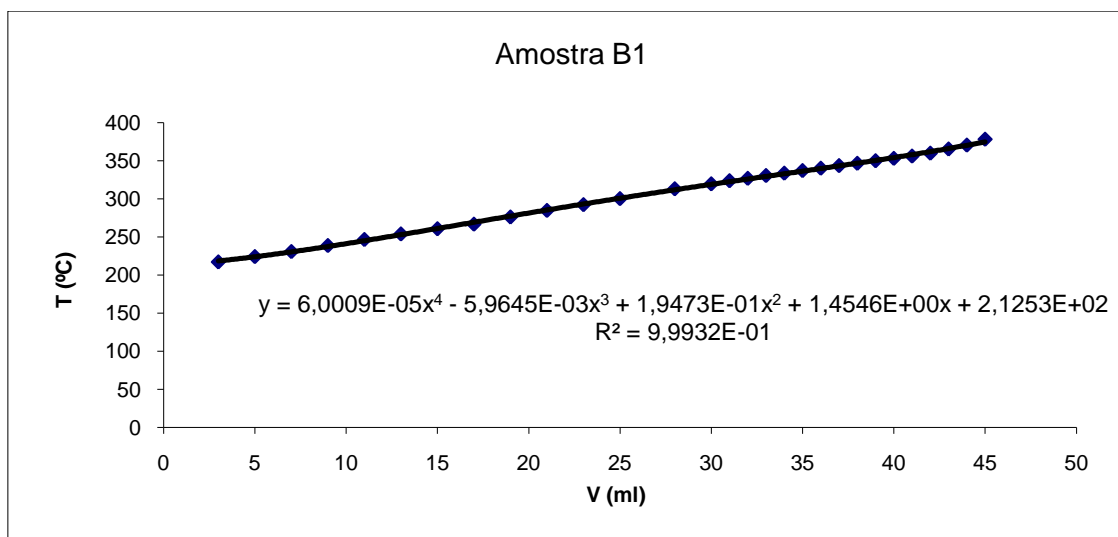
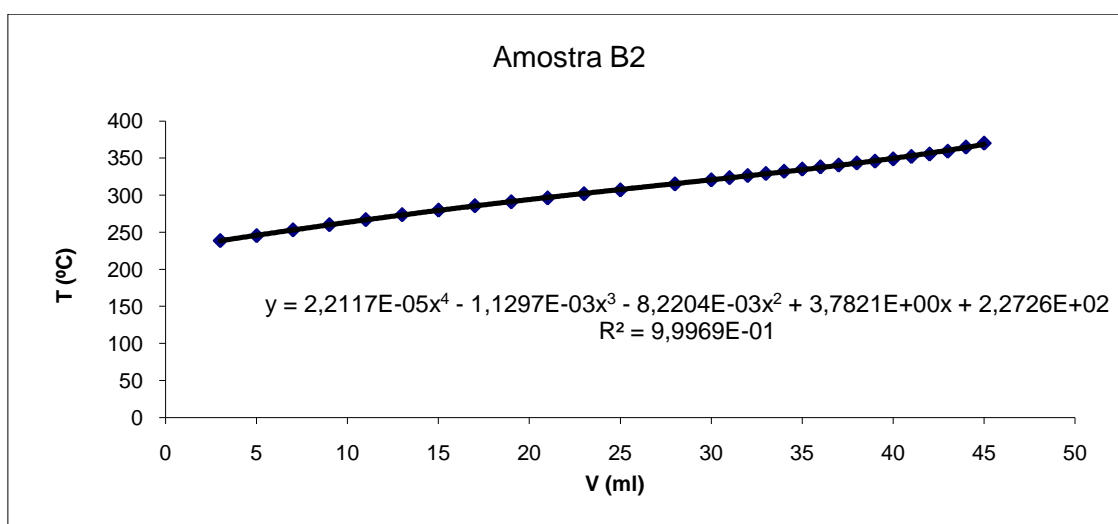
Amostra	Equação da recta $\rho=f(T)$	R^2
B1	$(-7,1000 \times 10^{-4}).T + 8,4275 \times 10^{-1}$	1,00000
B2	$(-7,0371 \times 10^{-4}).T + 8,5747 \times 10^{-1}$	1,00000
B3	$(-7,0371 \times 10^{-4}).T + 8,4810 \times 10^{-1}$	0,99999
N1	$(-7,0143 \times 10^{-4}).T + 8,4897 \times 10^{-1}$	0,99999
N2	$(-7,0400 \times 10^{-4}).T + 8,4823 \times 10^{-1}$	0,99999
N3	$(-7,0371 \times 10^{-4}).T + 8,5610 \times 10^{-1}$	0,99999
N4	$(-7,0971 \times 10^{-4}).T + 8,4502 \times 10^{-1}$	0,99999
P1	$(-7,1229 \times 10^{-4}).T + 8,5401 \times 10^{-1}$	1,00000
P2	$(-7,0657 \times 10^{-4}).T + 8,5161 \times 10^{-1}$	0,99998
P3	$(-7,0600 \times 10^{-4}).T + 8,4516 \times 10^{-1}$	0,99999
Aq	$(-7,1400 \times 10^{-4}).T + 8,6818 \times 10^{-1}$	0,99999

Tabela A.3 Equação do polinómio e coeficiente de correlação para a viscosidade cinemática

Amostra	Equação do polinómio $\mu/\rho=f(T(^{\circ}\text{C}))$	R ²
B1	$(-1,1561 \times 10^{-5}).T^3 + (2,2470 \times 10^{-3}).T^2 - (1,7561 \times 10^{-1}).T + 6,8799$	0,99997
B2	$(-1,7015 \times 10^{-5}).T^3 + (3,2258 \times 10^{-3}).T^2 - (2,4162 \times 10^{-1}).T + 8,7737$	0,99996
B3	$(-1,4049 \times 10^{-5}).T^3 + (2,7158 \times 10^{-3}).T^2 - (2,0828 \times 10^{-1}).T + 7,8316$	0,99997
N1	$(-1,5475 \times 10^{-5}).T^3 + (2,9456 \times 10^{-3}).T^2 - (2,2236 \times 10^{-1}).T + 8,2221$	0,99994
N2	$(-1,3960 \times 10^{-5}).T^3 + (2,6970 \times 10^{-3}).T^2 - (2,0694 \times 10^{-1}).T + 7,7978$	0,99997
N3	$(-1,7726 \times 10^{-5}).T^3 + (3,3773 \times 10^{-3}).T^2 - (2,5270 \times 10^{-1}).T + 9,1018$	0,99996
N4	$(-1,1713 \times 10^{-5}).T^3 + (2,2931 \times 10^{-3}).T^2 - (1,7960 \times 10^{-1}).T + 6,9655$	0,99998
P1	$(-1,3446 \times 10^{-5}).T^3 + (2,5761 \times 10^{-3}).T^2 - (1,9714 \times 10^{-1}).T + 7,4664$	0,99997
P2	$(-1,4064 \times 10^{-5}).T^3 + (2,7126 \times 10^{-3}).T^2 - (2,0759 \times 10^{-1}).T + 7,7925$	0,99997
P3	$(-1,2673 \times 10^{-5}).T^3 + (2,4643 \times 10^{-3}).T^2 - (1,9116 \times 10^{-1}).T + 7,3410$	0,99997
Aq	$(-1,4809 \times 10^{-5}).T^3 + (2,8334 \times 10^{-3}).T^2 - (2,1387 \times 10^{-1}).T + 7,8340$	0,99997

Tabela A.4 Variação da viscosidade cinemática no intervalo de temperaturas de 15 a 65°C

Amostras	$\Delta(\mu/\rho)$ (mm ² /s)
B1	2,93
B2	3,79
B3	3,36
N1	3,53
N2	3,35
N3	3,93
N4	2,98
P1	3,2
P2	3,34
P3	3,14
Gás. Aq.	3,38
Média	3,36

B - Índice de Cetano**Figura B.1** Temperatura em função do volume do destilado para a amostra B1**Figura B.2** Temperatura em função do volume do destilado para a amostra B2

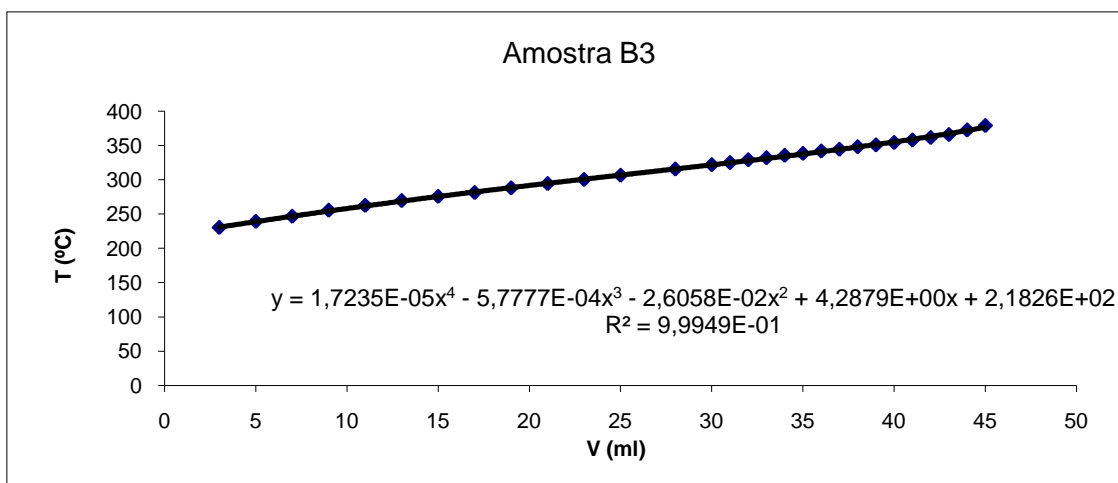


Figura B.3 Temperatura em função do volume do destilado para a amostra B3

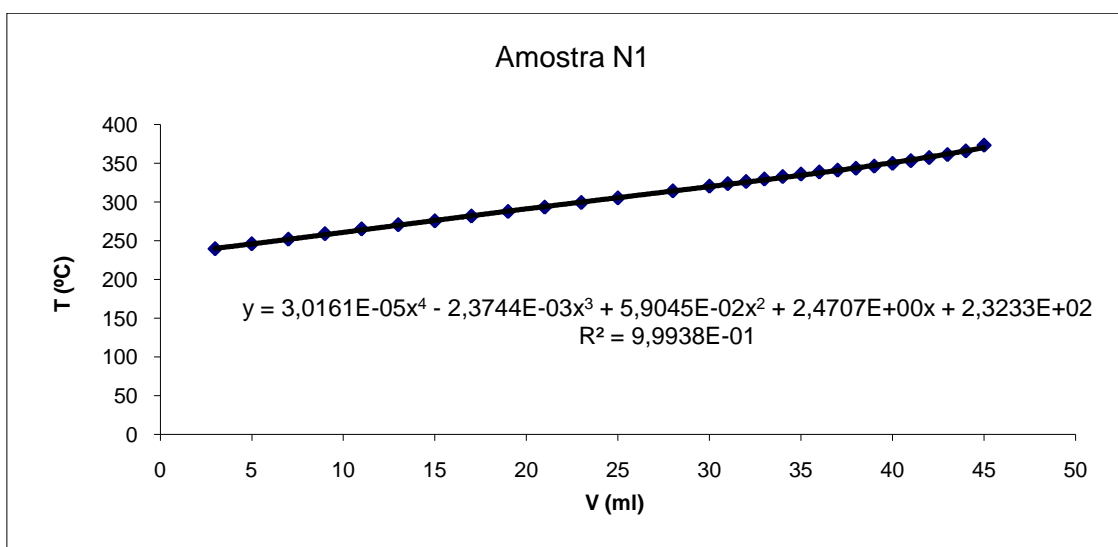


Figura B.4 Temperatura em função do volume do destilado para a amostra N1

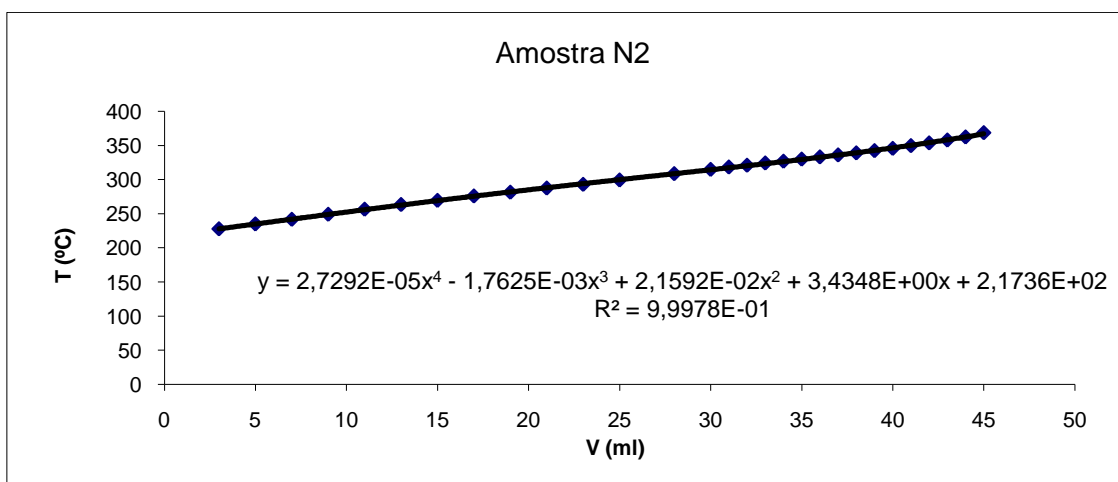


Figura B.5 Temperatura em função do volume do destilado para a amostra N2

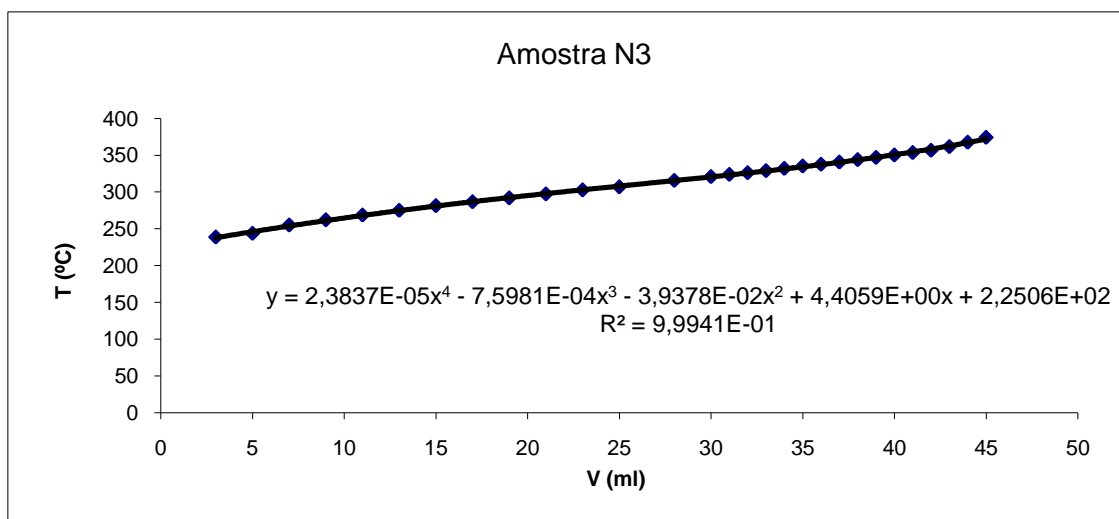


Figura B.6 Temperatura em função do volume do destilado para a amostra N3

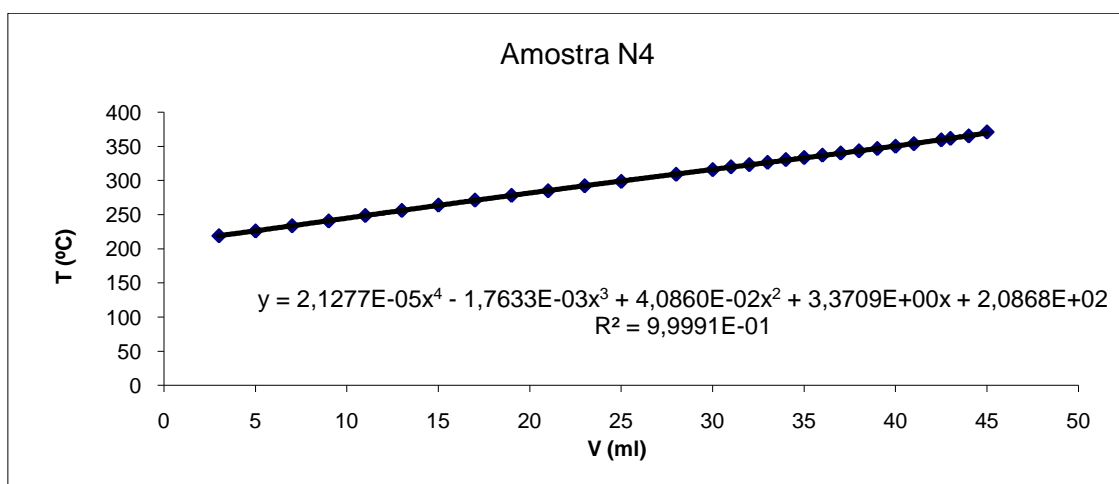


Figura B.7 Temperatura em função do volume do destilado para a amostra N4

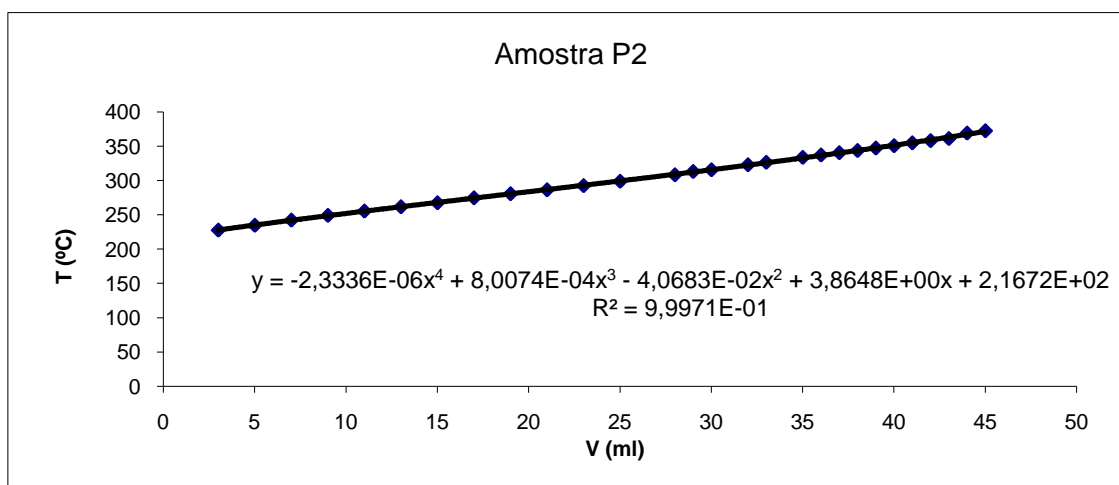


Figura B.8 Temperatura em função do volume do destilado para a amostra P2

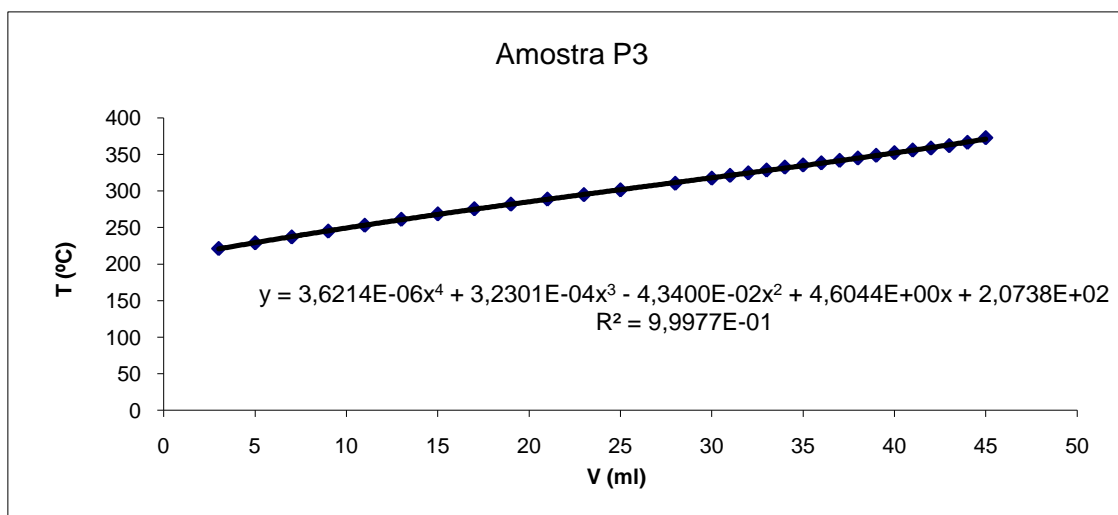


Figura B.9 Temperatura em função do volume do destilado para a amostra P3

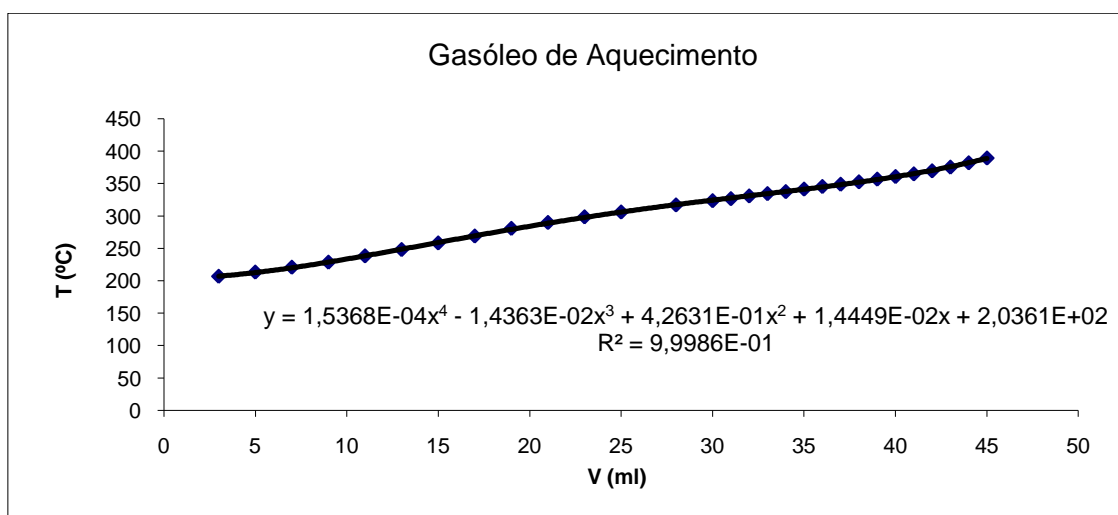


Figura B.10 Temperatura em função do volume do destilado para o gasóleo de aquecimento

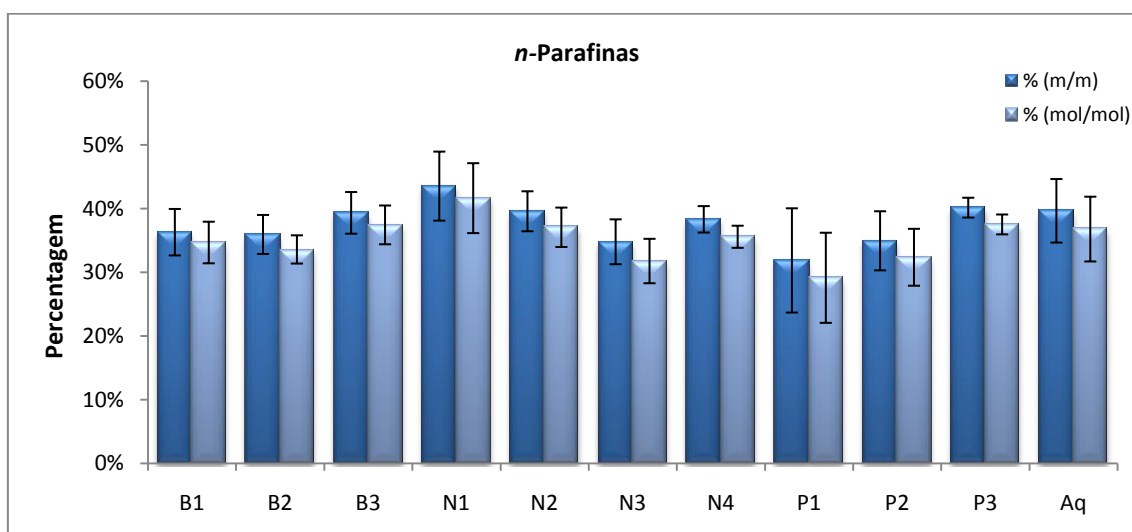
Tabela B.1 Índice de Cetano e parâmetros utilizados para o seu cálculo das diferentes amostras

Amostras	V _{fugas} (ml)	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)	ρ (T=15°C) (kg/m³)	B × 10 ²	IC
B1	1,5	223,5	297,7	368,2	832,1	6,47	45,5
B2	1,5	245,2	305,5	362,4	846,9	1,09	49,0
B3	1,3	238,4	304,7	370,5	837,6	4,47	46,6
N1	1,5	245,4	303,3	364,1	838,5	4,14	51,8
N2	1,0	234,5	298,2	362,4	837,7	4,4	48,4
N3	0,8	245,7	306,9	368,2	845,6	1,59	47,1
N4	1,0	225,9	297,3	365,6	834,4	5,61	46,1
P1	-	223,0	305,0	360,0	843,3	2,37	45,5
P2	1,0	234,7	297,7	367,5	841,1	3,2	44,4
P3	1,0	228,9	300,0	367,0	834,6	5,54	46,4
Aq	1,0	212,3	303,8	382,1	857,5	-2,59	26,0
Valor mínimo do IC							56

C - Análise GCxGC/TOF MS

Tabela C.1 Iões característicos (m/z) dos diferentes grupos moleculares presentes

Tipo	Família	m/z
Hidrocarbonetos Saturados	<i>n</i> -Parafinas	57, 43
	Parafinas Ramificadas	57, 43
	Naftenos	56, 84
Hidrocarbonetos Insaturados	Olefinas	41,55
	Aromáticos (no geral)	91, 65
	Difenis	154
	Naftalenos	128
	Fluorenos	166
	Fenantrenos	178
	Indenos	116
	Acenaftilenos	152
	Antracenos	178

**Figura C.1** Percentagem mássica e molar de *n*-Parafinas nas diferentes amostras

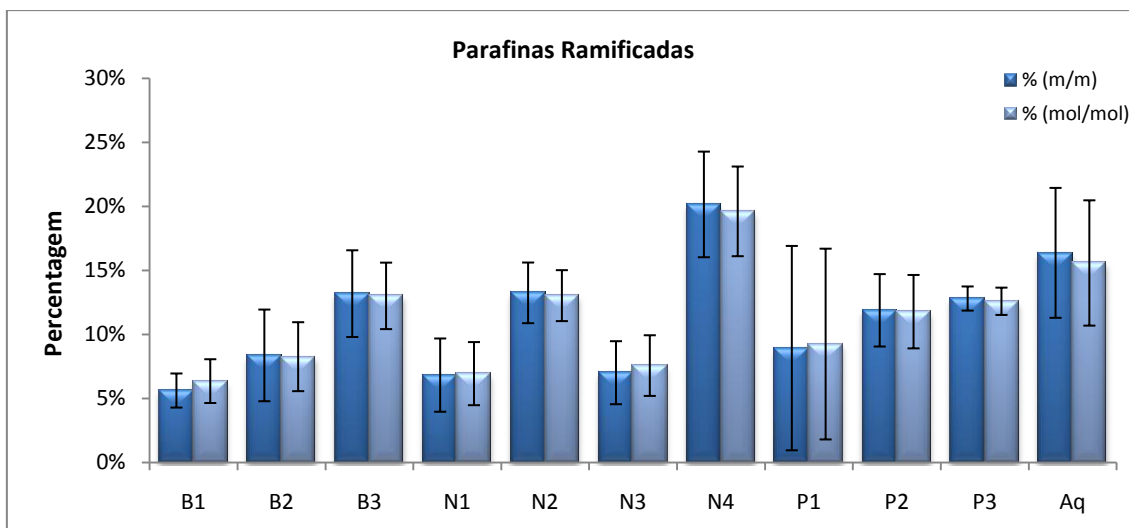


Figura C.2 Percentagem mássica e molar de Parafinas Ramificadas nas diferentes amostras

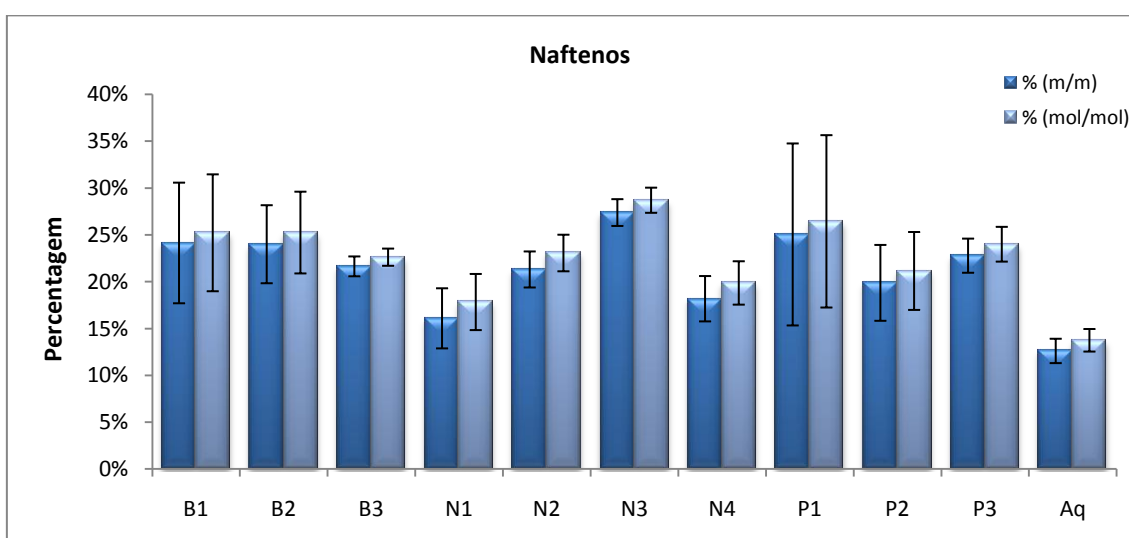


Figura C.3 Percentagem mássica e molar de Naftenos nas diferentes amostras

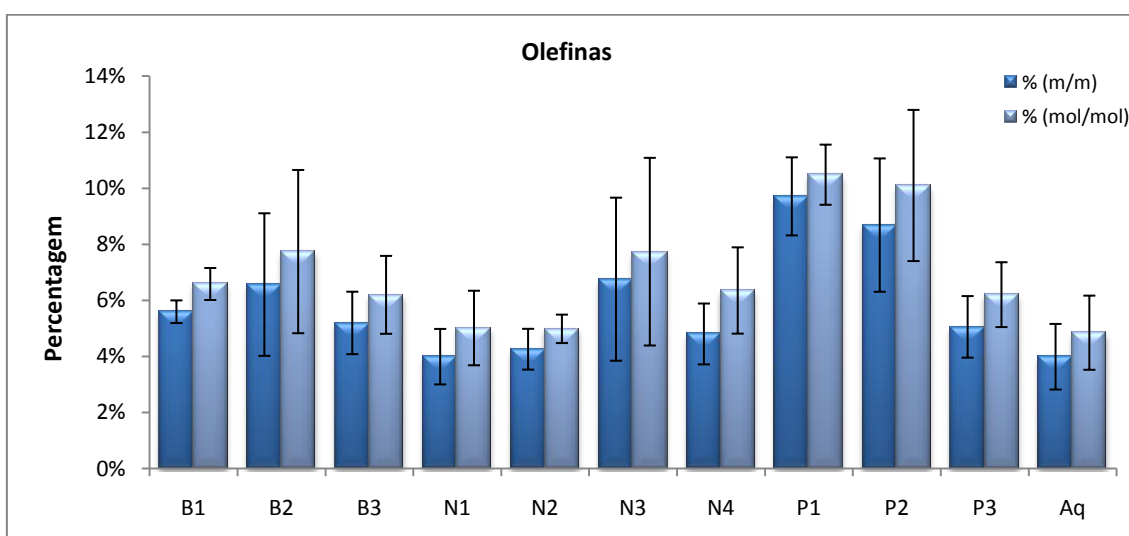


Figura C.4 Percentagem mássica e molar de Olefinas nas diferentes amostras

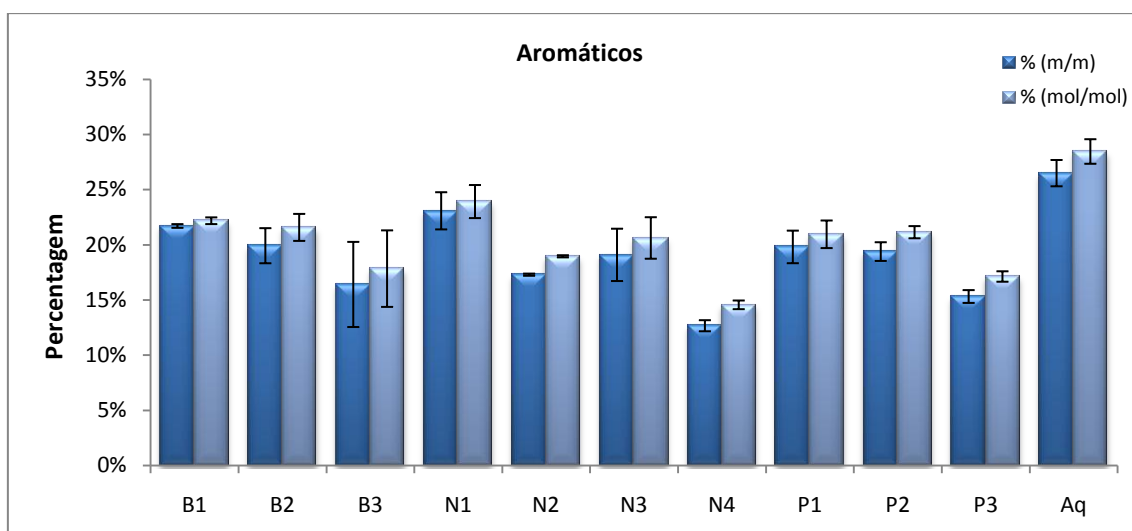


Figura C.5 Percentagem mássica e molar de Aromáticos nas diferentes amostras

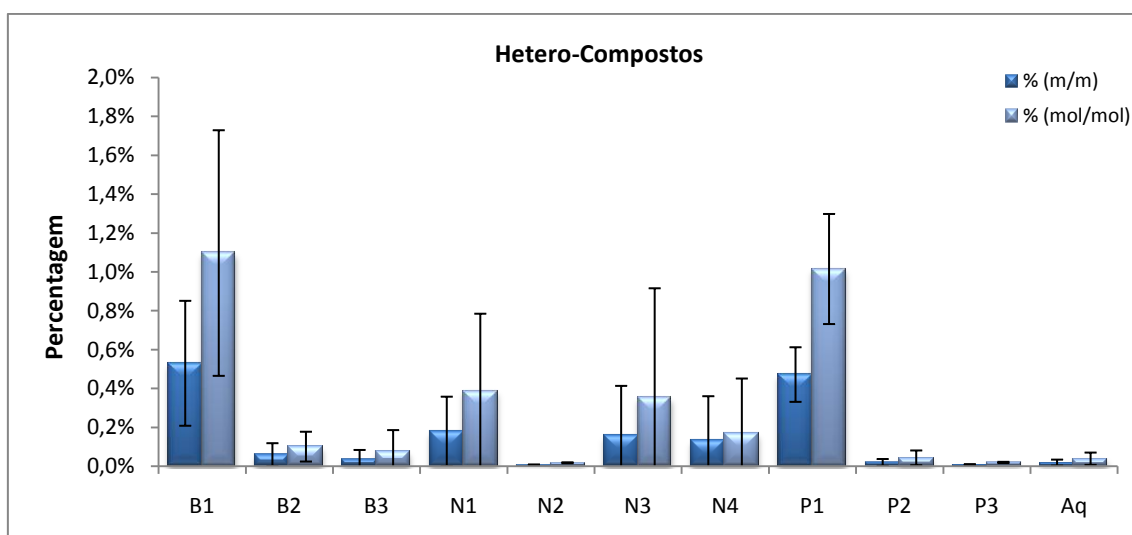


Figura C.6 Percentagem mássica e molar de Hetero-Compostos nas diferentes amostras

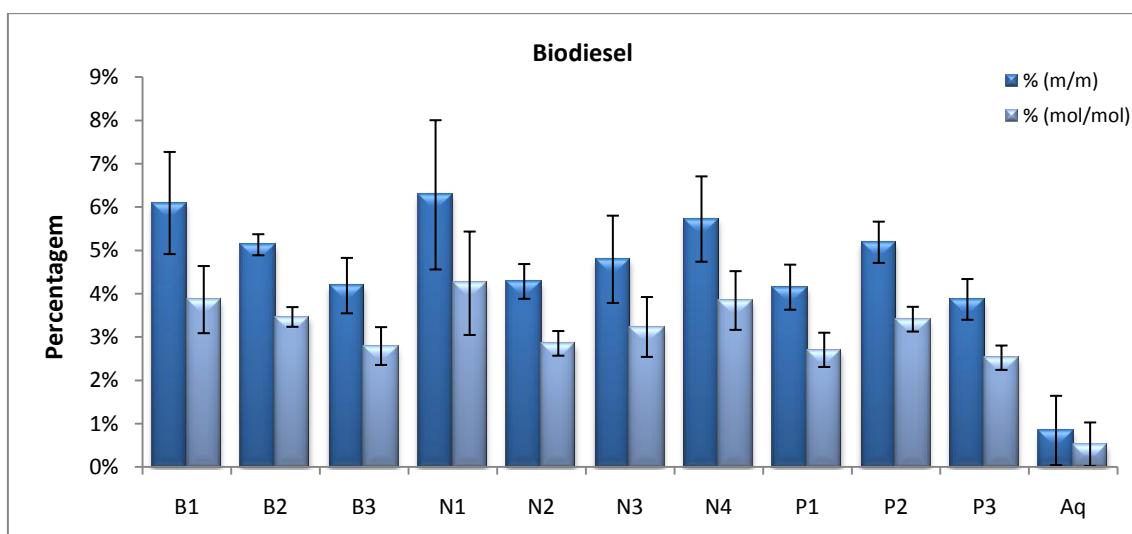


Figura C.7 Percentagem mássica e molar de Biodiesel nas diferentes amostras

Tabela C.2 Percentagem % (mol/mol) de átomos com número de carbonos no intervalo C5 a C22

n° de carbonos	B1	B2	B3	N1	N2	N3	N4	P1	P2	P3	Média	Aq
C5	1,29	0,69	0,08	0,36	0,02	0,34	0,11	1,18	0,29	0,02	0,44	0,08
C6	0,05	0,02	0,03	0,08	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03	0,03	0,04	0,03
C7	0,33	0,29	0,26	0,27	0,34	0,60	0,38	0,26	0,27	0,44	0,34	0,34
C8	2,05	1,11	1,03	1,26	1,09	1,07	1,21	1,19	1,14	1,32	1,25	1,23
C9	5,00	2,46	3,74	2,36	3,40	2,73	4,38	3,05	3,29	4,13	3,45	5,72
C10	11,87	7,62	7,44	8,44	7,09	5,96	8,18	9,21	10,35	8,46	8,46	11,28
C11	10,50	8,39	8,51	7,52	10,42	10,60	11,20	7,99	8,85	10,57	9,46	16,53
C12	10,96	10,30	10,74	8,84	11,10	10,60	9,27	12,52	11,41	12,23	10,80	10,17
C13	12,05	9,40	11,24	17,98	10,15	8,78	11,81	14,05	10,73	10,58	11,68	18,56
C14	13,54	15,89	12,66	9,49	17,65	18,13	10,88	12,37	12,13	16,93	13,97	8,28
C15	12,03	12,36	13,45	12,12	9,39	10,84	9,10	12,32	12,27	7,61	11,15	9,14
C16	5,25	8,64	11,53	8,51	10,71	10,49	7,98	11,42	12,83	10,70	9,81	6,50
C17	3,38	9,51	8,56	6,53	6,12	8,03	8,32	5,29	5,77	6,51	6,80	3,71
C18	3,39	4,76	4,52	6,72	6,09	6,11	7,71	4,55	6,24	4,56	5,46	3,81
C19	7,39	6,66	5,57	8,39	5,37	4,01	6,75	3,46	4,12	4,16	5,59	3,40
C20	0,59	1,45	0,45	0,73	1,02	1,43	1,96	0,97	0,22	1,44	1,03	0,92
C21	0,27	0,41	0,18	0,34	0,01	0,22	0,72	0,10	0,03	0,29	0,26	0,28
C22	0,05	0,05	0,01	0,05	0,01	0,03	0,02	0,03	0,01	0,01	0,03	0,03

D - Amostras Analisadas - Características

Tabela D.1 Características das amostras de gasóleo analisada

Amostra	Marca	Tipo	Local	Data
B1	Continente	Normal	Continente Aveiro	12-04-2010 22:39
B2	Feira-Nova	Normal	Feira-Nova Aveiro	12-04-2010 22:42
B3	Jumbo	Normal	Jumbo Glicínias Aveiro	03-06-2010 23.56
N1	Repsol	Normal	Zona Industrial Taboeira	12-04-2010 22:28
N2	Galp	Normal	Cacia Aveiro	31-05-2010 13:43
N3	BP	Normal	Forca Aveiro	01-06-2010 19:02
N4	Galp	Normal	A25 Aveiro (N)	03-06-2010 23:59
P1	BP	Ult. Diesel (especial)	Forca Aveiro	12-04-2010 22.50
P2	Repsol	Diesel e+10	Zona Industrial Taboeira	31-05-2010 13:41
P3	Galp	G. Force (Especial)	Cacia Aveiro	01-06-2010 19:11

E - Normas para os Gasóleos

Tabela E.1 Normas e testes para os gasóleos

	Unidades	Limites		Métodos de Teste
		Mínimo	Máximo	
Número de Cetano		51,0	-	ASTM D 613-05 / SR EN ISO 5165:01
Índice de Cetano		46,0	-	ASTM D 4737-04 / SR EN ISO 4264-08
Massa Específica 15°C	(kg/m ³)	820,0 800,0 ⁱ	845,0 845,0 ⁱ	ASTM D 4052-96 02 / ASTM D 1298-99 05 / SR EN ISO 3675:02 / C91:05 SR EN ISO 12185:02
Viscosidade cinemática 40°C	(mm ² /s)	2,00 1,50 ⁱ	4,50 4,00 ⁱ	ASTM D 445-06 / SR EN ISO 3104:02 / AC:02
Flash Point	(°C)	>55,0	-	ASTM D 93-07 / SR EN ISO 2719:03
Cloud Point	(°C)			
-classe 0 ⁱⁱ		-	-10,0	ASTM D 2500-05 / SR EN 23015-97
-classe 1 ⁱⁱ		-	-16,0	
Cold Filter plugging point (CFFP)	(°C)			
-classe A ⁱⁱ		-	+5,0	ASTM D 6371-05 / SR EN 116:02 / SR EN 116:02 / AC:02
-classe B ⁱⁱ		-	0,0	
-classe C ⁱⁱ		-	-5,0	
-classe D ⁱⁱ		-	-10,0	
-classe E ⁱⁱ		-	-15,0	
-classe F ⁱⁱ		-	-20,0	
-classe 0 ⁱⁱ		-	-20,0	
-classe 1 ⁱⁱ		-	-26,0	
Resíduos de Carbono	% (m/m)	-	0,30	SR EN ISO 10370:02 / ASTM D 4530-06
Conteúdo de Enxofre	(mg/kg)	-	10,0	ASTM D 2622-07 04 / ASTM D 5453-06 ISO 20846-04
Teor de Poliaromáticos	% (m/m)	-	11,0	SR EN 12916:062 / EN ISO 12916-00
Teor de Ésteres Metílicos de Ácidos Gordos (FAME)	% (v/v)	-	5,0	SR EN 14078-04
Teor de Água	(mg/kg)	-	200,0	SR EN ISO 12937:01 / SR ISO 760-94
Teor de Cinzas	(mg/kg)	-	0,01	SR EN ISO 6245:03 / ASTM D 482-03

ⁱ Específico para classes 0 e 1

ⁱⁱ Informação adicional na *Tabela E.2*

Tabela E.2 Informação sobre as diferentes classes de gasóleos

Classe A	1 de Maio a 30 de Setembro
Classe B	Produzido a pedido do cliente
Classe C	Produzido a pedido do cliente
Classe D	Produzido a pedido do cliente
Classe E	1 de Outubro a 14 de Novembro 14 de Março a 30 de Abril
Classe F	15 de Novembro a 28 de Fevereiro
Classe 0	15 de Dezembro a 15 de Fevereiro
Classe 1	15 de Dezembro a 15 de Fevereiro